



ISSN 2564-7377 (Online)



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

**KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ**

Cilt 12 Sayı 1

2022

Volume 12 Issue 1



K F B D

<http://www.dergipark.org.tr/kfbd>



Cilt 12 Sayı 1
Volume 12 Issue 1

2022

ISSN 2564-7377 (Online)



KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 12, Sayı 1, Haziran 2022
Volume 12, Issue 1, June 2022

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından yayınlanan uluslararası hakemli bir dergidir. Karadeniz Fen Bilimleri dergisi 2010 yılından itibaren yılda iki kez yayınlanan hakemli ve akademik bir dergidir. Dergimizde mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki bilimsel makaleler yayınlanır. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez yayınlanan hakemli akademik bir dergidir. Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır. Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir. Yayınlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayınlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir. Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir. Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiçbir ücret talep edilmez. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir.

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is an international peer reviewed journal published by Giresun University's Institute of Science and Technology. The Black Sea Journal of Sciences peer-reviewed academic journal that has been biannually published since 2010. Our journal publish papers within engineering and the basic sciences. The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published biannually in June and December. Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research. Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidentially from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor. Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content. Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date. The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge. The Black Sea Journal of Sciences has an open access policy.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Yılmaz CAN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

Doç. Dr. Bahadır KOZ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

Yardımcı Editörler / Assistant Editors

Doç. Dr. Selin KALKAN
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yasemin HACIOĞLU
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Giresun Üniversitesi

Alan Editörleri / Field Editors

Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Doç. Dr. Bahadır KOZ
Doç. Dr. Seydahmet ÇAY
Doç. Dr. Mehmet Soner ENGİN
Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ
Doç. Dr. Fulya AYDIN TEMEL
Doç. Dr. Selin KALKAN
Doç. Dr. Volkan BAŞER
Doç. Dr. Murat GÜL
Doç. Dr. Erdiç ŞAHİN
Doç. Dr. Tayfun ARSLAN
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Dr. Öğr. Üyesi Yasemin HACIOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Serdar SOYLU
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÇELİK
Dr. Öğr. Üyesi Selçuk ATASOY
Dr. Öğr. Üyesi Serdal KAYA
Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ÇOLAK TOKA
Dr. Mehmet KILINÇ

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors

Doç. Dr. Arzu AYDIN UNCUMUSAOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Yazışma Adresi / Correspondence Address

Giresun Üniversitesi Fen Bilimlerle Enstitüsü
Güre Yerleşkesi 28200 / Giresun
Tel: 0 (454) 310 10 87
E-mail: kfbd@giresun.edu.tr
Web: <https://dergipark.org.tr/pub/kfbd>

Dil Editörleri / Language Editors

Öğr. Gör. Öznur GÜLER
Öğr. Gör. Yasin BİÇER

İstatistik Editörleri / Statistical Editors

Prof. Dr. Erol EĞRİOĞLU
Doç. Dr. Eren BAŞ

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Alp Yalçın TEPE
Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL
Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Prof. Dr. Elif Neyran SOYLU
Prof. Dr. Cengiz MUTLU
Prof. Dr. Hakan BEKTAŞ
Prof. Dr. Saim TOPÇU
Doç. Dr. Hasan Hüseyin AKSU
Prof. Dr. Hakan ADATEPE
Prof. Dr. İmdat İŞCAN
Doç. Dr. Mustafa Recep KAÇAL
Doç. Dr. Murat YOLCU
Dr. Öğr. Üyesi Şerif Ali DEĞİRMENÇAY
Dr. Öğr. Üyesi Zuhul YOLCU

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Baki HAZER (Bülent Ecevit Üniversitesi)
Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN (Amasya Üniversitesi)
Prof. Dr. Hümeysra BATI (Ondokuzmayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Metin H. ACAR (İstanbul Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Zeki AYTAÇ (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Yusuf AYVAZ (Yıldız Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Dursun SARAYDIN (Cumhuriyet Üniversitesi)
Prof. Dr. Emin KASAP (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Mithat KAYA (Marmara Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniversitesi)
Prof. Dr. Nazmi POLAT (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ (Uludağ Üniversitesi)
Prof. Dr. Halil İbrahim OKUMUŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Grafik-Tasarım / Graphic-Design

Dr. Öğr. Üyesi Erkan GÜLER

Redaksiyon / Redaction

Dr. Öğr. Üyesi Fikret USLUCAN

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases.

Tr Dizin, BASE, idealonline, Google Scholar, Index Copernicus, InfoBase Index, ResearchBib, SIS (Scientific Indexing Services), Akademik Dizin, Directory of Research Journals Indexing (DRJI), Directory of Open Access Journals (DOAJ) .

İçindekiler/Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

- Numerical Analysis of Temperature Distribution in Tandem Welding Process**
Tandem Kaynak İşleminde Sıcaklık Dağılımının Sayısal Analizi
Osman ÜNAL, Nuri AKKAŞ 1-21
- Heracleum pastinacifolium'nun Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri İle Fenolik İçeriğinin Aydınlatılması**
Lightening the Antioxidant and Antimicrobial Properties of the Heracleum pastinacifolium and its Phenolic Content
Tuba ACET, Kadriye ÖZCAN 22-32
- Kocaeli (Türkiye)'nin Farklı Sahillerinde Yaşayan Zargana Belone belone için Boy-Ağırlık ve Boy-Boy İlişkilerinin Tespiti**
Determination of Length-Weight and Length-Length Relationships for Garfish Belone belone Inhabiting in Different Coasts of Kocaeli (Turkey)
Zeynep ÇAYIR, Derya BOSTANCI 33-42
- Pseudo-Hiperbolik Telegraf Kısmi Diferansiyel Denklemin Modifiye Çift Laplace Metodu ile Çözümü**
The Solution of Pseudo-hyperbolic Telegraph Partial Differential Equation by Modified Double Laplace Method
Mahmut MODANLI, Fatma ŞİMŞEK 43-50
- Fındık Kabuğunun Torrefaksiyon ve Yanma Davranışının İncelenmesi**
Investigation of Torrefaction and Combustion Behavior of Hazelnut Shell
Bedriye AYDEMİR, Melek YILGIN 51-65
- Cyprinus carpio Karaciğer Dokusu Yağ Asidi İçeriğinin Mevsimsel Değişimi**
Seasonal Variations on the Fatty Acid Composition in Liver Tissue of Cyprinus carpio
Semra KAÇAR, Mehmet BAŞHAN 66-81
- Doğu Karadeniz Bölgesi Sahil Otoyol Çevresindeki Karayosunlarında Trafik Kaynaklı Ağır Metal Analizleri**
Traffic Induced Heavy Metal Analysis in Mosses Around the Coastal Highway in the Eastern Black Sea Region
Bahadır KOZ, Selim KAYA 82-96
- Giresun'da Bazı Bitki Türlerinin Hasattan Mutfağa Gelene Kadarki Ağır Metal ve Mineral Madde Düzeylerinin Tespiti**
Determination of Heavy Metal and Mineral Substance Levels of Some Plant Species from Harvest to Kitchen in Giresun
Aysun TÜRKMEN, Çiğdem DİZDAR 97-112
- N-Bishop Çatısına Göre Regle Yüzeylerin Bazı Karakterizasyonları**
Characterizations of The Ruled Surfaces due to N-Bishop Frame
Hatice KUSAK SAMANCI, Mustafa SEVİNÇ 113-134
- Muş İli ve Çevresinin Depremsellik Parametrelerinin Uzaysal Dağılımı ve Maksimum Magnitüd Değeri**
Spatial Distribution of the Seismicity Parameters and Maximum Magnitude Value of Muş Province and its Vicinity
Nazlı Ceyla ANADOLU KILIÇ 135-154
- Enerji Depolama Cihazları için β -MnO₂ Bileşiminin Yüksek Basınç Altında Yapısal ve Elektronik Özellikleri**
Structural and Electronic Properties of β -MnO₂ Compound Under High Pressure for Energy Storage Devices
Çağatay YAMÇIÇIER 155-167
- Fruit Quality Characteristics of Different Sweet Cherry (Prunus avium L.) Cultivars Grown in Ordu Province of Turkey**
Türkiye'nin Ordu İlinde Yetiştirilen Farklı Kiraz (Prunus avium L.) Çeşitlerinin Meyve Kalite Özellikleri
Umut ATEŞ, Burhan ÖZTÜRK 168-177
- N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid) Molekülünün Elektronik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Kuramsal Yöntemlerle Belirlenmesi**
Electronic and Nonlinear Optical Properties Determination of N,N'-[ethane-1,2-diy]bis(oxy)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid) Molecule by theoretical Methods
Gonca ÖZDEMİR TARI 178-192

Eklemeli İmalatta Üretim Yönünün Parça Üretimine Etkileri The Effects of the Production Direction on the Part in Additive Manufacturing Erkan BAHÇE, Sarkis BOYACI, Mehmet Sami GÜLER	193-203
Theoretical Analysis of New Propeller Type Turbulator Design in Parallel Flow Double Tube Heat Exchanger Paralel Akışlı Çift Borulu Isı Eşanjöründe Yeni Pervaneli Türbülötör Tasarımının Teorik Analizi Nesrin ADIGÜZEL, Adem GÜNDÜZ	204-228
Contrast Coding in Two-Factor Analysis of Variance Studies: An Application to Cotton Data İki Faktörlü Varyans Analizinde Kontrast Kodlama: Pamuk Verilerine Bir Uygulama Demet ÇANGA, Ercan EFE	229-245
Türkiye’de İller Bazında Elektrikli Araç Şarj İstasyonu Altyapısı: Ölçevler Aracılığıyla Analizi Electric Vehicle Charging Station Infrastructure on the Basis of Provinces in Turkey: Analysis through the Metrics Recep ÇAKMAK, Abdullah TURAN	246-268
A Note on 2-Normed Grand Sequence Spaces 2-Normlu Büyük Dizi Uzayları Üzerine Bir Not Oğuz OĞUR	269-273
Cam Elyaf, Cam Bilya ve EPDM katkılı Poliamit-6 Hibrit Kompozitlerin Mekanik Performanslarının Belirlenmesi Determination of Mechanical Performance of Glass Fiber Reinforced, Glass Bead and EPDM filled PA-6 Hybrid Composites Hüseyin ÜNAL, Salih Hakan YETGİN, Bilal ÖZSARIKAYA	274-284
Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Su Numunelerinde Paladyumun Spektrofotometrik Tayini Spectrophotometric Determination of Palladium in Water Samples by Microextraction Procedure Zekeriyya BAHADIR	285-295
Green Supplier Selection in the Textile Industry Using MCDM Methods Under the Interval-Valued Intuitionistic Fuzzy Environment Aralık-Değerli Sezgisel Bulanık Ortamda ÇKKV Yöntemleri Kullanılarak Tekstil Endüstrisinde Yeşil Tedarikçi Seçimi Melda KOKOÇ	296-316
Arsenic and Antimony Removal from Water by Zirconium-Coated Water Treatment Plant Sludge Zirkonyum Kaplı Su Arıtma Tesisi Çamurları ile Sudan Arsenik ve Antimon Giderimi Berna KAVACIK, Deniz DÖLGEN	317-339
Investigation of Static Strain Aging Behaviour of AISI 304 Austenitic Stainless Steel AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çeliğin Statik Yaşlanma Davranışının İncelenmesi Muhammet Anıl KAYA, Gengiz Görkem DENGİZ, Kenan BÜYÜKKAYA	340-354
Assessment of Heavy Metal Pollution of Çoruh River (Turkey) Çoruh Nehri’ndeki Ağır Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi Tamer AKKAN, Tanju MUTLU	355-367
Yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türevinin sentezi ve metal iyonlarına karşı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi Synthesis of a new triphenylamine dithiosemicarbazone derivative and investigation of its spectroscopic properties toward metal ions Sait MALKONDU, Serkan ERDEMİR, Serkan EYMUR, Seydahmet ÇAY	368-380
Ultrasonik Muayene Prob Çaplarının Darbe Yankı Değerine Etkisinin Araştırılması Investigation of the Effect of Ultrasonic Inspection Probe Diameters on Impact Echo Value Emre GÖRGÜN	381-389
Antioxidative Responses of Sage to PEG-induced Drought Stress Adaçayının PEG ile İndüklenen Kuraklık Stresine Antioksidatif Yanıtları Özlem ARSLAN	390-397

Farklı Metal/n-Si Kontakların Sayısal Olarak Modellenmesi ve Simülasyonu Numerical Modeling and Simulation of Various Metal/n-Si Contacts Osman KAHVECİ, Mehmet Fatih KAYA	398-413
Yatay Bir Boruda Dışarıdan Oluşturulan Farklı Geometrilere Dönel Akışın Isı ve Akış Karakteristiklerinin Sayısal Analizi Numerical Analysis of Heat and Flow Characteristics of Decaying Flow in Different Geometries Created Externally in a Horizontal Pipe Ahmet Numan ÖZAKIN, İlhan Volkan ÖNER	414-424
Investigation and Analysis of Meteorological Factors of Energy Generation According to Feasibility in Medium Capacity Hydroelectric Power Plants Orta Kapasiteli Hidroelektrik Santrallerinde Fizibiliteye Göre Verilen Enerji Üretiminde Meteorolojik Faktörlerin İncelenmesi ve Analizi Atılgan ALTINKÖK, Betül DEMİR, Sevgi ALTINKÖK	425-447
Tek Fazlı Şebeke Bağlantılı Eviricilerde L, LCL ve LLCL Tipi Filtre Tasarımı Design of L, LCL and LLCL Type Filter for Single Phase Grid Connected Inverters Akif KARAFİL	448-460
Tea Purchase Center and Factory Matching with Fuzzy Logic Approach in Tea Production Çay Üretiminde Bulanık Mantık Yaklaşımıyla Çay Alım Merkezi ve Fabrika Eşleştirilmesi Fatma Önay KOÇOĞLU	461-478
Giresun İlinde Kentsel Katı Atıkların Miktar, Kompozisyon ve Yönetiminin İncelenmesi Investigation of the Amount, Composition, and Management of Municipal Solid Wastes in Giresun Fulya AYDIN TEMEL, Nurdan Gamze TURAN	479-491
Toprak Altı Petrol Boru Hatlarının Güzergâh Seçiminde Yüzey ve Çevre Koşulları Kaynaklı Risklerin HTEA, Pareto ve AHP Yöntemleri ile İncelenmesi Toprak Altı Petrol Boru Hatlarının Güzergâh Seçiminde Yüzey ve Çevre Koşulları Kaynaklı Risklerin HTEA, Pareto ve AHP Yöntemleri ile İncelenmesi Hülya KESKİN ÇİTİROĞLU, Deniz ARCA, Eray CAN	492-507
Metal Oksit ve Organik Bazlı Çoklu Heteroeklemin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi Investigation of Structural and Electrical Properties of Metal Oxide and Organic Based Multi Heterojunction Sitki AKTAŞ Fatih ÜNAL	508-520

Numerical Analysis of Temperature Distribution in Tandem Welding Process

Osman UNAL^{1*}, Nuri AKKAS²

Abstract

In this study, the numerical solutions for the steady-state heat conduction problem with uniform heat source, the steady-state heat conduction problem with convective heat transfer and the transient heat conduction problem have been developed using finite difference method. These numerical solutions have been validated with analytical solutions. After observing the good agreements between numerical solutions and analytical solutions, these three different problems combined to simulate the tandem welding process. The first objective of this study is to present a numerical simulator for the transient heat conduction problem that includes non-uniform moving heat sources and convective heat transfer term. This numerical simulator contains explicit and implicit time discretization methods. In this simulator, it is possible to change the grid sizes, time step sizes, total simulation time, distance between electrodes, magnitude of the sources' power, speed of the sources, etc. Secondly, the temperature distribution of single and twin wire welding processes have been compared using proposed numerical simulator to investigate the premature solidification of liquid metal in low-temperature zone of molten pool. Thirdly, experimental study was carried out using Fluke Thermal Imager to validate numerical results. It was obtained that the maximum temperature of numerical result is very close to the maximum temperature of experimental result with 0.248 % error. Finally, the all Matlab codes related to developed numerical simulator have been added to Appendix to facilitate other researchers' work.

Keywords: Computational fluid dynamics, Finite difference method, Tandem welding.

Tandem Kaynak İşleminde Sıcaklık Dağılımının Sayısal Analizi

Öz

Bu çalışmada, sabit ve homojen ısı kaynağını içeren ve zamana bağlı olmayan ısı iletimi probleminin, taşınım ısı transferini içeren ve zamana bağlı olmayan ısı iletimi probleminin ayrıca zamana bağlı ısı iletimi probleminin sayısal çözümleri sonlu farklar yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu sayısal çözümler analitik çözümlerle doğrulanmıştır. Sayısal çözümler ve analitik çözümler arasındaki uyum gözlemlendikten sonra, tandem kaynak sürecini simüle etmek için bu üç farklı problem birleştirilmiştir. Bu çalışmanın ilk amacı, homojen olmayan hareketli ısı kaynaklarını ve taşınım ısı transferini içeren bunun yanı sıra zamanın bir fonksiyonu olan ısı iletimi problemi için sayısal bir simülasyon sunmaktır. Bu sayısal simülasyon, açık ve örtük zaman ayrıklaştırma yöntemlerini içerir. Bu simülasyonda; ızgara boyutlarını, zaman adımı boyutlarını, toplam simülasyon süresini, elektrotlar arasındaki mesafeyi, kaynakların gücünün büyüklüğünü, kaynakların hızını değiştirmek mümkündür. İkinci olarak, erimiş havuzun düşük sıcaklık bölgesinde sıvı metalin erken katılaşmasını araştırmak için önerilen sayısal simülasyon kullanılarak tek ve çift tel kaynak işlemlerinin sıcaklık dağılımı karşılaştırılmıştır. Son olarak, geliştirilen sayısal simülasyon ile ilgili tüm Matlab kodları, diğer araştırmacıların çalışmalarını kolaylaştırmak için makalenin sonuna eklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hesaplamalı akışkanlar dinamiği, Sonlu farklar yöntemi, Tandem kaynağı.

¹Sakarya University of Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, Sakarya, Turkey, osman92unal@gmail.com

²Sakarya University of Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, Sakarya, Turkey, nuriakkas@subu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-1101-6561>

²<https://orcid.org/0000-0001-7477-7777>

1. Introduction

Tandem welding is well known for its ability to increase welding productivity, as various authors have proved (Chen et al., 2015; Wu et al., 2018; Zhang et al., 2019). Tandem welding technique is employed in the heavy and automotive industries because it has a better productivity and deposition rate than single wire welding (Zargari et al., 2019). Tandem welding has obtained good results in terms of welding speed and deposition rate. Tandem welding can double the rate of deposition in steel welding (Michie, 1999; Goecke et al., 2001) and increase the rate of deposition in aluminum welding by 55% (Lee et al., 2013). When compared to a single wire method, it requires half the welding passes for thick Aluminum plates (Kim et al., 2016). In high speed single-wire welding process, the formation of weld appearance defects is observed due to the premature solidification of liquid metal in low-temperature zone of molten pool (Qin et al., 2021). Twin-wire welding is used to inhibit these defects such as undercut and humping weld (Qin et al., 2015). In this study, the numerical solution of a simplify form of the welding process is developed to compare temperature distribution of single-wire and twin-wire welding. The numerical solutions of single-wire and twin-wire processes may be represented by the transient heat conduction equation that includes non-uniform moving heat source (s) and convective heat transfer term. The analytical solution of this complex problem is not available in literature due to the non-uniform heat sources and convective heat transfer term in transient heat conduction equation. Therefore, the numerical solution is developed to model this sophisticated problem using finite difference method (Smith et al., 1985). The transient heat conduction problem that includes non-uniform moving heat source (s) and convective heat transfer term consists of the steady-state heat conduction problem with uniform heat source, the steady-state heat conduction problem with convective heat transfer and the transient heat conduction problem. These three problems have analytical solution. In this study, once the numerical solutions for the steady-state heat conduction problem with uniform heat source, the steady-state heat conduction problem with convective heat transfer and the transient heat conduction problem were validated with their analytical solutions, these three problems have been combined to obtain numerical model of temperature distribution for single-wire and twin-wire welding processes.

The governing equations for the steady-state heat conduction problem with uniform heat source, the steady-state heat conduction problem with convective heat transfer and the transient heat conduction problem are shown by Equation 1, 2 and 3 (Ozışık, 1993; Grigull and Sandner, 1984), respectively.

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + q = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) - \frac{hP(T-T_{\infty})}{A} = 0 \quad (2)$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (3)$$

The following Equation 4, 5 (Versteeg et al., 2007) and 6 (Ozisik, 1985) indicate the analytical solutions of Equation 1, 2 and 3 in the literature.

$$T = \left[\frac{T_B - T_A}{L} + \frac{q}{2k}(L - x) \right] x + T_A \quad (4)$$

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_B - T_{\infty}} = \frac{\cosh[n(L-x)]}{\cosh(nL)} \quad (5)$$

$$\frac{T(x,t)}{T_i} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \exp \left[-\frac{k}{\rho c} \left(\frac{2n\pi - \pi}{2L} \right)^2 t \right] \times \cos \left[\left(\frac{2n\pi - \pi}{2L} \right) x \right] \quad (6)$$

2. Materials and Methods

2.1. Case 1: Steady-State Heat Conduction Problem with Uniform Heat Source

One of the techniques used to obtain the numerical solution of the steady-state heat conduction equation involving uniform heat generation is the finite difference method. The general form of the one dimensional space discretization of Equation 1 using finite difference method is expressed as following Equation 7 (Strikwerda, 2004).

$$k \frac{\frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta x} - \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta x}}{\Delta x} + q_i = 0 \quad (7)$$

It's assumed that, the thermal conductivity (k) in Equation 7 is constant through all nodes. Figure 1 indicates schematic of space discretization and boundary condition for general heat conduction problems.

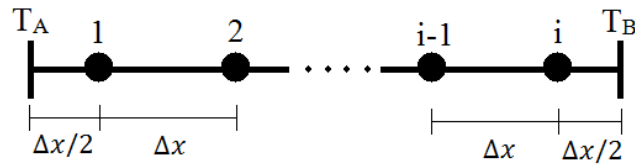


Figure 1. Space Discretization and Boundary Condition.

The discretized equation for node 1 (Equation 8):

$$k \frac{\frac{T_2 - T_1}{\Delta x} - \frac{T_1 - T_A}{\Delta x/2}}{\Delta x} + q_1 = 0 \tag{8}$$

The discretized equation for node 2 (Equation 9):

$$k \frac{\frac{T_3 - T_2}{\Delta x} - \frac{T_2 - T_1}{\Delta x}}{\Delta x} + q_2 = 0 \tag{9}$$

The discretized equation for node i-1 (Equation 10):

$$k \frac{\frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta x} - \frac{T_{i-1} - T_{i-2}}{\Delta x}}{\Delta x} + q_{i-1} = 0 \tag{10}$$

The discretized equation for node i (Equation 11):

$$k \frac{\frac{T_B - T_i}{\Delta x/2} - \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta x}}{\Delta x} + q_i = 0 \tag{11}$$

There are “i” equations and there are “i” unknowns (T_1, T_2, \dots, T_{i-1} and T_i). Therefore, this system of equations can be solved (Golub, 1965). Following Equation 12 implies numerical solution of the steady-state heat conduction equation involving uniform heat generation.

$$\begin{bmatrix} -3 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ & \vdots & & \ddots & & \vdots & \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & -3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ \vdots \\ T_{i-2} \\ T_{i-1} \\ T_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{q_1 \Delta x^2}{k} - 2T_A \\ -\frac{q_2 \Delta x^2}{k} \\ -\frac{q_3 \Delta x^2}{k} \\ \vdots \\ -\frac{q_{i-2} \Delta x^2}{k} \\ -\frac{q_{i-1} \Delta x^2}{k} \\ -\frac{q_i \Delta x^2}{k} - 2T_B \end{bmatrix} \tag{12}$$

Figure 2 shows analytical solution and numerical solution for the steady-state heat conduction equation involving uniform heat generation (case 1).

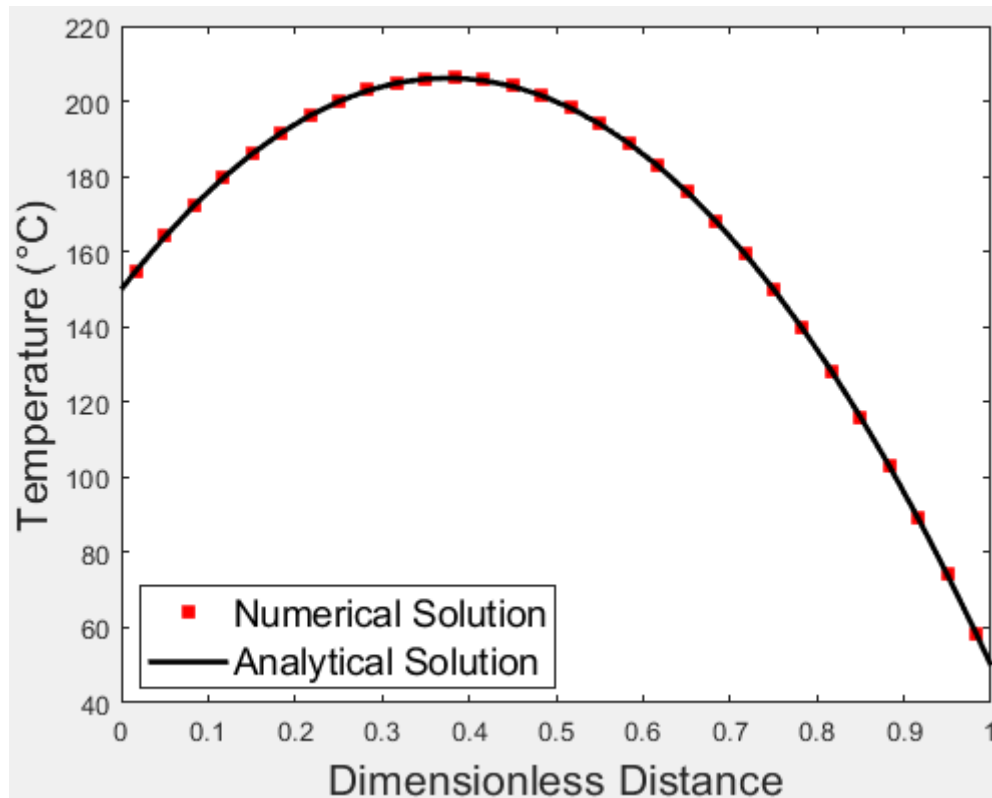


Figure 2. Numerical Solution and Analytical Solution for Case 1.

In Figure 2, it's assumed that left boundary condition (T_A) is 150°C and right boundary condition (T_B) is 50°C . According to Figure 2, there is good agreement between numerical and analytical solutions. The Matlab codes related to case 1 has been added to Appendix A.

2.2. Case 2: Steady-State Heat Conduction Problem with Convective Heat Transfer Term

The general discretized form of Equation 2 is expressed as following Equation 13.

$$k \frac{\frac{T_{i+1}-T_i}{\Delta x} - \frac{T_i-T_{i-1}}{\Delta x}}{\Delta x} - \frac{T_i h P}{A} + \frac{T_\infty h P}{A} = 0 \quad (13)$$

The discretized equation for node 1 (Equation 14):

$$k \frac{\frac{T_2-T_1}{\Delta x} - \frac{T_1-T_A}{\Delta x/2}}{\Delta x} - \frac{T_1 h P}{A} + \frac{T_\infty h P}{A} = 0 \quad (14)$$

The discretized equation for node 2 (Equation 15):

$$k \frac{\frac{T_3-T_2}{\Delta x} - \frac{T_2-T_1}{\Delta x}}{\Delta x} - \frac{T_i h P}{A} + \frac{T_\infty h P}{A} = 0 \tag{15}$$

The discretized equation for node i-1 (Equation 16):

$$k \frac{\frac{T_i-T_{i-1}}{\Delta x} - \frac{T_{i-1}-T_{i-2}}{\Delta x}}{\Delta x} - \frac{T_i h P}{A} + \frac{T_\infty h P}{A} = 0 \tag{16}$$

The discretized equation for node i (Equation 17):

$$k \frac{0 - \frac{T_i-T_{i-1}}{\Delta x}}{\Delta x} - \frac{T_i h P}{A} + \frac{T_\infty h P}{A} = 0 \tag{17}$$

Since the number of equations is equal to the number of unknowns, unknown temperature values can be determined. To simplify the solution matrix, a total of four nodes are considered (Equation 18). In the solution system, it's assumed that left boundary condition (T_B) is 250°C, right boundary condition is insulated (the first term is zero in Equation 17 due to the insulation) and ambient temperature is 45°C.

$$\begin{bmatrix} \frac{-3k}{\Delta x^2} - \frac{hP}{A} & \frac{k}{\Delta x^2} & 0 & 0 \\ \frac{k}{\Delta x^2} & \frac{-2k}{\Delta x^2} - \frac{hP}{A} & \frac{k}{\Delta x^2} & 0 \\ 0 & \frac{k}{\Delta x^2} & \frac{-2k}{\Delta x^2} - \frac{hP}{A} & \frac{k}{\Delta x^2} \\ 0 & 0 & \frac{k}{\Delta x^2} & \frac{-2k}{\Delta x^2} - \frac{hP}{A} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-2T_B k}{\Delta x^2} - \frac{hPT_e}{A} \\ -\frac{hPT_e}{A} \\ -\frac{hPT_e}{A} \\ -\frac{hPT_e}{A} \end{bmatrix} \tag{18}$$

In Figure 3, temperature is decreasing due to the convective heat transfer up to the ambient temperature. Figure 3 indicates the validation of the numerical solution with analytical solution. All Matlab codes related to Case 2 have been added to Appendix B.

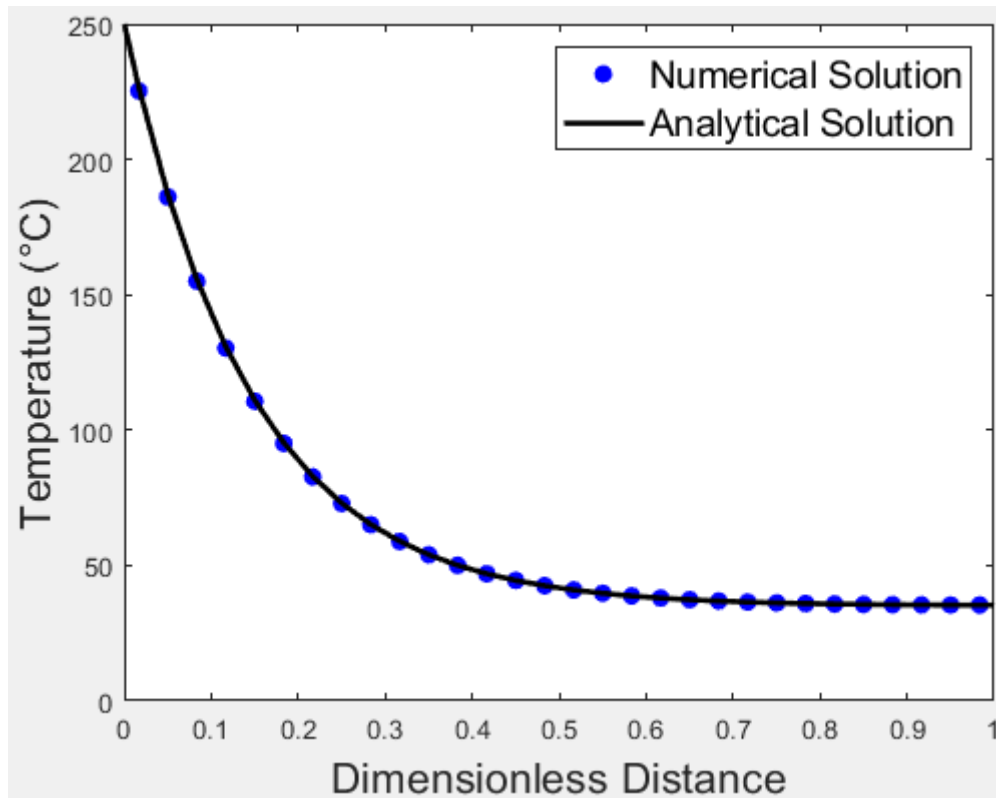


Figure 3. Numerical Solution and Analytical Solution for Case 2.

2.3. Case 3: Transient Heat Conduction Problem

In the numerical solution of transient heat conduction equation, temperature is a function of both space and time. Hence, in addition to space discretization, convenient time discretization technique should be selected to model physical system properly. There are two widely used techniques to discretize time, namely explicit (Rio et al., 2005) and implicit (Lubich and Ostermann, 1995) methods. Although the explicit technique is the simplest method to solve the transient heat conduction problem numerically, it leads to unphysical oscillation at large time step sizes. This technique needs stability requirement to obtain well-posed numerical solution. On the other hand, implicit technique is unconditionally stable (Peaceman, 2000). The full discretized form of Equation 3 using explicit time discretization method and second derivative space discretization technique is shown as following Equation 19.

$$k \frac{\frac{T_{i+1}^n - T_i^n}{\Delta x} - \frac{T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta x}}{\Delta x} = \rho c \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} \quad (19)$$

The discretized equation for node 1 (Equation 20):

$$k \frac{T_2^n - T_1^n - 0}{\Delta x} = \rho c \frac{T_1^{n+1} - T_1^n}{\Delta t} \quad (20)$$

In Equation 20, superscript n and n+1 refer to current time step and next time step, respectively. Equation 21 is obtained by rearranging Equation 20 to get the temperature value at the next time step.

$$T_1^{n+1} = T_1^n + \frac{k\Delta t}{\rho c} \frac{T_2^n - T_1^n - 0}{\Delta x} \quad (21)$$

The discretized equation for node 2 (Equation 22 and 23):

$$k \frac{T_3^n - T_2^n - T_2^n - T_1^n}{\Delta x} = \rho c \frac{T_2^{n+1} - T_2^n}{\Delta t} \quad (22)$$

$$T_2^{n+1} = T_2^n + \frac{k\Delta t}{\rho c} \frac{T_3^n - T_2^n - T_2^n - T_1^n}{\Delta x} \quad (23)$$

The discretized equation for node i-1 (Equation 24 and 25):

$$k \frac{T_i^n - T_{i-1}^n - T_{i-1}^n - T_{i-2}^n}{\Delta x} = \rho c \frac{T_{i-1}^{n+1} - T_{i-1}^n}{\Delta t} \quad (24)$$

$$T_{i-1}^{n+1} = T_{i-1}^n + \frac{k\Delta t}{\rho c} \frac{T_i^n - T_{i-1}^n - T_{i-1}^n - T_{i-2}^n}{\Delta x} \quad (25)$$

The discretized equation for node i (Equation 26 and 27):

$$k \frac{T_B^n - T_i^n - T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta x/2} = \rho c \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} \quad (26)$$

$$T_i^{n+1} = T_i^n + \frac{k\Delta t}{\rho c} \frac{T_B^n - T_i^n - T_i^n - T_{i-1}^n}{\Delta x/2} \quad (27)$$

This explicit time discretization technique is a time march method. The next time step values are calculated using current time step values. Thus, the coefficient of interested temperature at

current time step (for example the total coefficient of T_i^n in Equation 27) must be positive in order to obtain stable numerical solution for explicit time discretization method. The stability requirement for explicit scheme:

$$T_i^{n+1} = T_i^n \left(1 - \frac{2k\Delta t}{\rho c \Delta x^2} \right) + \frac{k\Delta t}{\rho c} \frac{T_{i+1}^n - T_{i-1}^n}{\Delta x} \quad (28)$$

The coefficient of T_i^n in Equation 28 must be positive to provide stability requirement for explicit time discretization method.

$$\left(1 - \frac{2k\Delta t}{\rho c \Delta x^2} \right) > 0 \quad (29)$$

Equation 30 is obtained by rearranging Equation 29.

$$\Delta t < \frac{\rho c \Delta x^2}{2k} \quad (30)$$

The Equation 30 implies that time step sizes must be lesser than $\rho c \Delta x^2 / 2k = 0.22$ to get stable numerical solution.

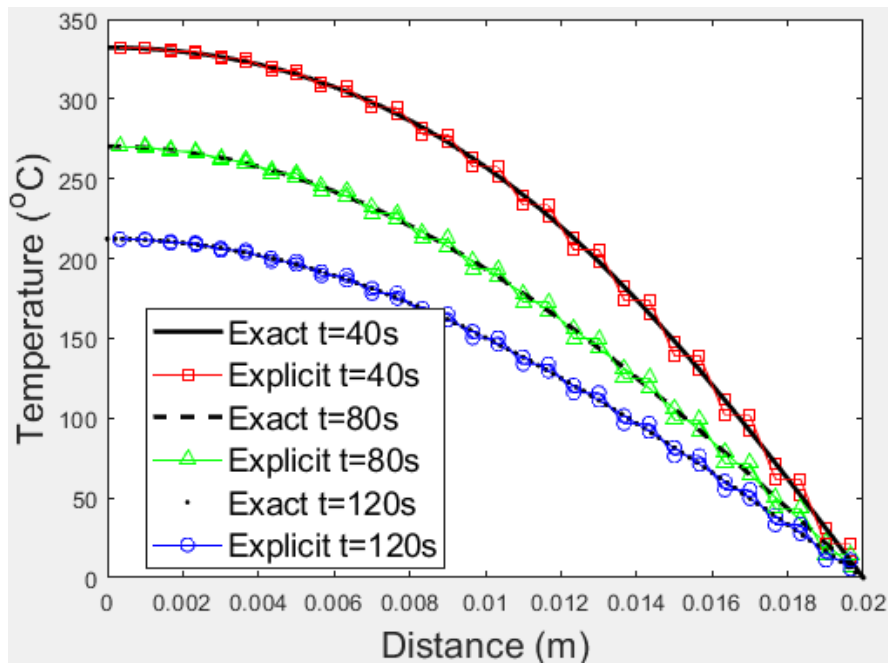


Figure 4. Numerical Solution and Analytical Solution for Case 3 (dt=0.2222 seconds).

The time step size is greater than 0.22 in Figure 4 ($0.2222 > 0.22$). Hence, there are some undesired and unphysical oscillations (Torabi et al., 2014) in Figure 4. These numerical results are not stable and reliable. On the other hand, Figure 5 indicates sensible and stable numerical results due to the using small time step size ($0.2 < 0.22$). There are good agreements between numerical and analytical solutions in Figure 5. It's important note that all Matlab codes related to Case 3 have been added to Appendix C.

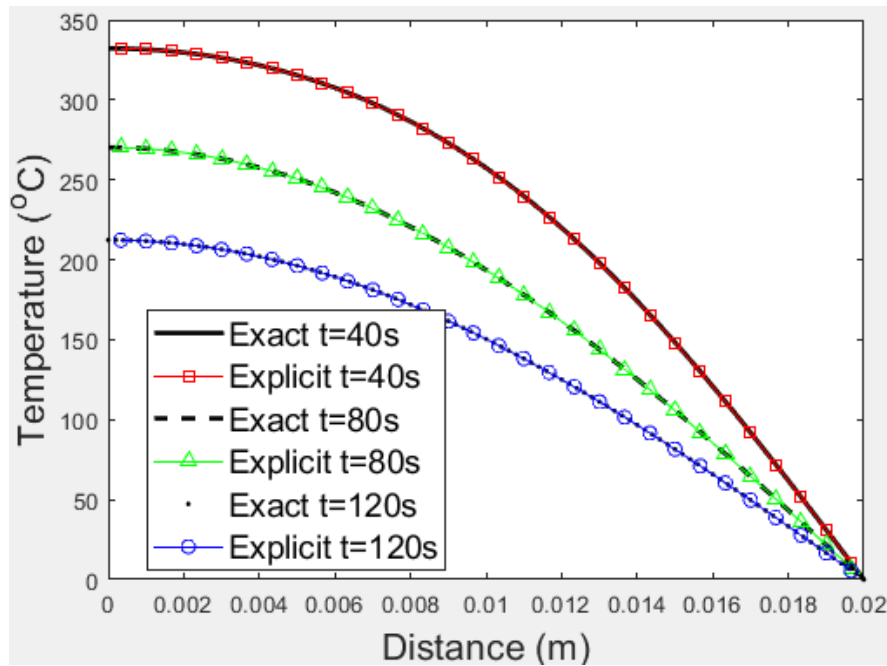


Figure 5. Numerical Solution and Analytical Solution for Case 3 ($dt=0.2$ seconds).

2.4. Case 4: Transient Heat Conduction Problem with Non-uniform Moving Heat Source (s) and Convective Heat Transfer Term

After validation of numerical solution of Case 1, Case 2 and Case 3 with their analytical solutions, these three cases were combined to model simplify form of tandem welding process. The following Equation 31 indicates governing equation of the transient heat conduction problem with non-uniform moving heat source (s) and convective heat transfer term.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q - \frac{hP(T-T_{\infty})}{A} \quad (31)$$

The Equation 32 shows numerical solution of Equation 31 using implicit time discretization and second derivative space discretization technique for node 1.

$$\rho c \frac{T_1^{n+1} - T_1^n}{\Delta t} = k \frac{\frac{T_2^{n+1} - T_1^{n+1}}{\Delta x} - \frac{T_1^{n+1} - T_A^{n+1}}{\Delta x/2}}{\Delta x} + q_1^{n+1} - \frac{hP(T_1^{n+1} - T_\infty)}{A} \quad (32)$$

The discretized equation for interior nodes (Equation 33):

$$\rho c \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = k \frac{\frac{T_{i+1}^{n+1} - T_i^{n+1}}{\Delta x} - \frac{T_i^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}}{\Delta x}}{\Delta x} + q_i^{n+1} - \frac{hP(T_i^{n+1} - T_\infty)}{A} \quad (33)$$

The discretized equation for last node (Equation 34):

$$\rho c \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = k \frac{\frac{T_B^{n+1} - T_i^{n+1}}{\Delta x/2} - \frac{T_i^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}}{\Delta x}}{\Delta x} + q_i^{n+1} - \frac{hP(T_i^{n+1} - T_\infty)}{A} \quad (34)$$

The matrix solution should be calculated for each time steps to get implicit numerical solution of Equation 31. It's assumed that there are three nodes to simplify solution matrix (Equation 35).

$$\begin{bmatrix} \frac{-3k}{\Delta x^2} - \frac{\rho c}{\Delta t} - \frac{hP}{A} & \frac{k}{\Delta x^2} & 0 \\ \frac{k}{\Delta x^2} & \frac{-2k}{\Delta x^2} - \frac{\rho c}{\Delta t} - \frac{hP}{A} & \frac{k}{\Delta x^2} \\ 0 & \frac{k}{\Delta x^2} & \frac{-3k}{\Delta x^2} - \frac{\rho c}{\Delta t} - \frac{hP}{A} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-\rho c T_i^n}{\Delta t} - q_i^{n+1} - \frac{2kT_A}{\Delta x^2} - \frac{hPT_e}{A} \\ \frac{-\rho c T_i^n}{\Delta t} - q_i^{n+1} - \frac{hPT_e}{A} \\ \frac{-\rho c T_i^n}{\Delta t} - q_i^{n+1} - \frac{2kT_A}{\Delta x^2} - \frac{hPT_e}{A} \end{bmatrix} \quad (35)$$

2.5. Experimental Study

One of the most common arc welding techniques is single wire welding. Because of the higher current, a smaller diameter wire increases deposition rate at same current. Higher currents and thus higher deposition rates are involved in the current range for a bigger size. A smaller wire diameter results in a more deeply penetrating as well as relatively narrow weld bead. The advantages of tandem welding over single wire welding process are high welding speed, high performance, and the filling large weld gaps between two work pieces (Tušek et al., 2005). Figure 6 shows schematic views of the single wire welding and tandem welding processes.

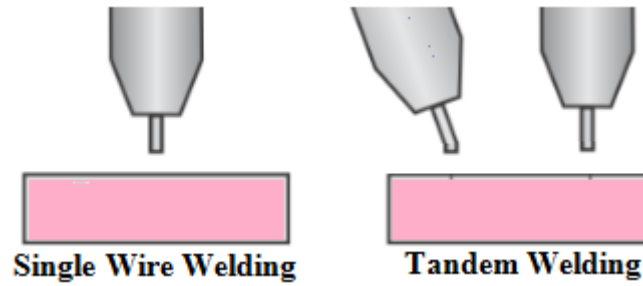


Figure 6. Schematic views of the single wire and tandem welding processes.

Tandem welding is a technique that uses two separate welding systems which are synchronized. Separate wire feeders with a gas nozzle and isolated contact tips feed the unconnected wire electrodes into a torch hose pack. The weld pool is created by two arcs. A Twin Controller can be used to synchronize both wire electrodes. A wire electrode can also be connected and disconnected. It is possible to weld in both directions. As a result, there is a great deal of mobility. This method is far more stable, allowing for extremely high welding speeds on thin sheets. This technique has a high deposition rate for thick sheets, allowing for a much larger weld seam volume.

All experiments in this study were carried out in Turkish Railway Vehicles Industry Incorporated (TURASAS). Welding experiment was conducted on the Aluminum alloy sheet with dimensions of 600 mm × 80 mm × 3 mm. The material used in this study is Al6005 alloy. Mechanical properties of Al6005 alloy used in this study are Density: 2.70 g/cm³, Young's modulus: 68 GPa, Ultimate tensile strength: 300 MPa, Yield strength: 250 MPa, Thermal expansion: 23 μm/m-K. The chemical composition of Al6005 alloy is 0.40 % Si, 0.175 %, 0.05 % Cu, 0.05 % Mn, 0.675 % Mg, 0.05 % Cr, 0.05 % Zn, 0.05 % Ti and 98.5 % Al (Bajor et al., 2021). 5356 AlMg5 type electrodes were used in single wire and tandem welding processes in this study. The welding wire feed rate is 10.4 m/min, weld current is 186 A and weld voltage is 21.8 V. Figure 7 shows tandem welding processes in TURASAS.



Figure 7. Tandem welding processes in TURASAS.

3. Findings and Discussion

The numerical simulator of the transient heat conduction problem with non-uniform moving heat source (s) and convective heat transfer term has been improved for different number of nodes, desired time step sizes, single and twin-wire welding processes (see Appendix D). The Figure 8 shows the numerical result of Equation 31 using 200 nodes instead of using 3 nodes.

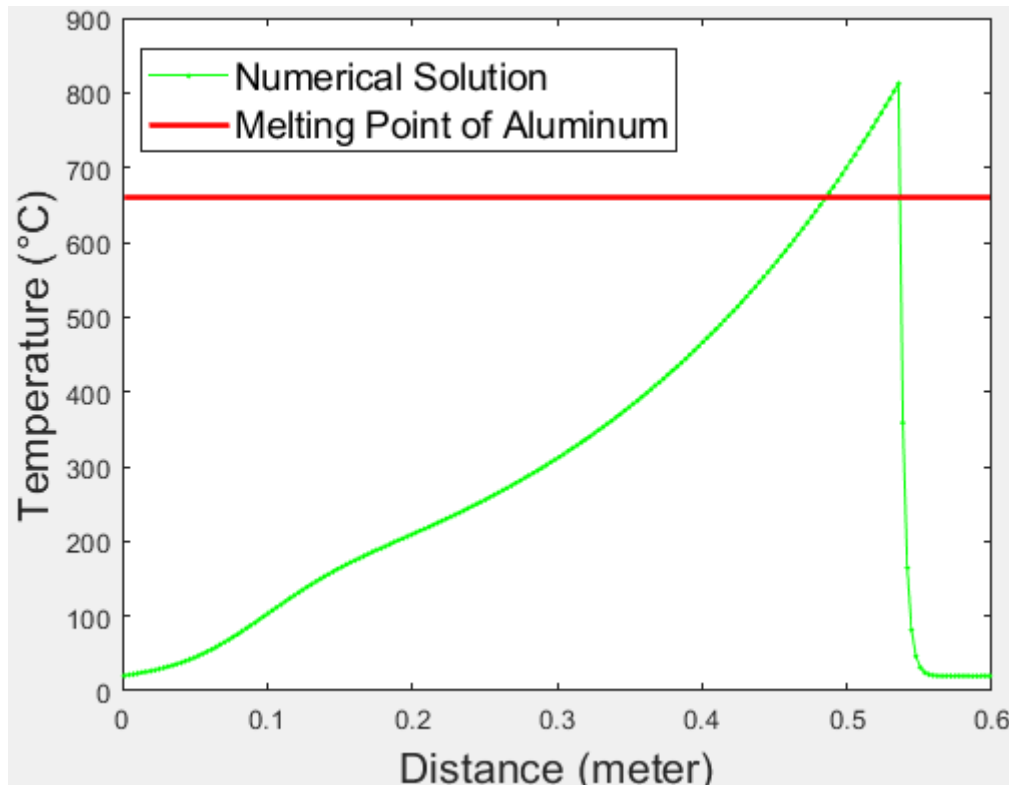


Figure 8. Single-Wire Welding Process.

In Figure 8, it's been assumed that there is a single moving heat source, the ambient temperature is 20°C, the left and right boundary conditions are 20°C. According to Figure 8, the temperature decreases rapidly below to melting point of aluminum after welding and it causes weld appearance defects due to the premature solidification of liquid metal. The Figure 9 indicates the numerical solution for transient heat conduction problem with non-uniform moving heat sources and convective heat transfer term. It may represent a simple form of tandem welding process.

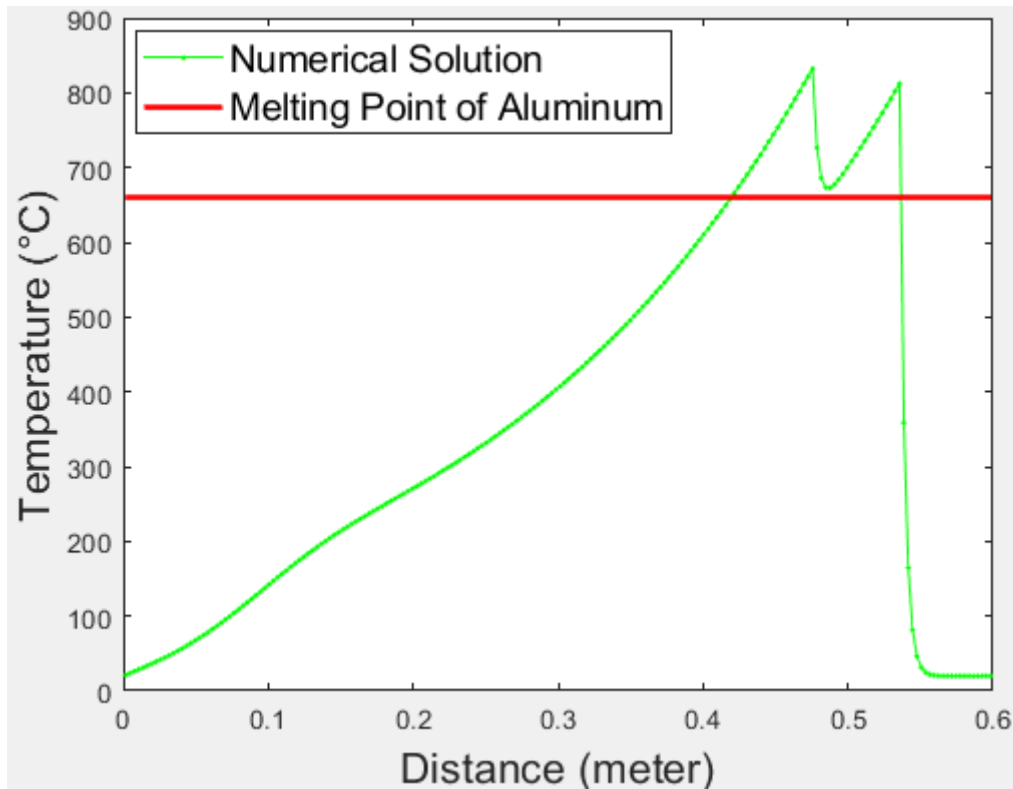


Figure 9. Numerical Solution for Transient Heat Conduction Problem with Non-uniform Moving Heat Source (s) and Convective Heat Transfer Term (Tandem Welding Process).

In Figure 9, there are two electrodes with different power. The weld appearance defects such as porosity, poor penetration, undercut, and etc. may be prevented using tandem welding process. The total time for solidification of liquid metal at low-temperature zone is extended using the second electrode and weld appearance defects may be inhibited.

Figure 10 shows temperature distribution of aluminum welding process. It was obtained using Fluke Thermal Imager. Figure 10 includes three experimental results. Experimental errors were minimized using these three experimental results. The maximum temperature was used to validate numerical results with experimental study. The maximum temperature of numerical result is 832.527 °C. The maximum temperatures of experimental results are 833.3 °C, 826.3 °C and 831.8 °C. The average temperature of experimental results is 830.467 °C. The numerical result is very close to the experimental result. These obtained data clearly show that the results of the numerical method are validated with the results obtained from the experimental study.

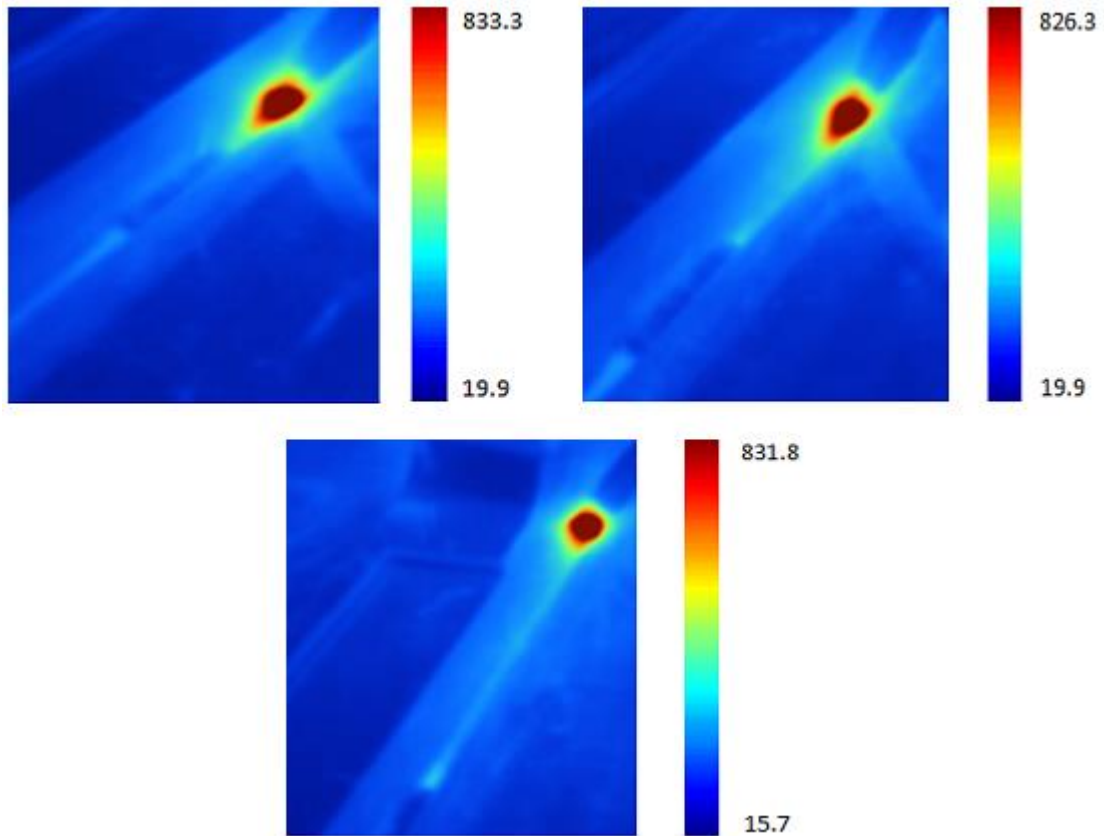


Figure 10. Temperature distributions of aluminum welding process ($^{\circ}\text{C}$).

4. Conclusions and Recommendations

Firstly, the numerical solutions of three different cases related to heat conduction problem have been modeled and validated with their analytical solutions. Secondly, these three different cases namely the steady-state heat conduction problem with uniform heat source, the steady-state heat conduction problem with convective heat transfer and the transient heat conduction problem have been merged to model numerical solution of transient heat conduction problem with non-uniform moving heat source (s) and convective heat transfer term. Thirdly, the single and twin-wire welding processes have been compared to investigate the temperature distribution of low-temperature zone of molten pool. It's been observed that rapid decreasing of temperature at low-temperature zone can be prevented and controlled using second electrode. Fourthly, the temperature distributions of the aluminum welding process were obtained using the Fluke Thermal Imager. Three thermal images were taken to minimize experimental errors. The maximum temperature was taken into consideration to validate numerical results with experimental study. The maximum temperature of numerical result was obtained as 832.527°C using numerical simulation. The average temperature of three experimental results was obtained as 830.467°C . It is calculated that the numerical result is very close to the experimental result with 0.248 % error. It clearly shows that

the results of the numerical method are validated with the results obtained from the experimental study. Finally, all Matlab codes related to numerical and analytical simulations have been added to Appendix.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Turkish Railway Vehicles Industry Incorporated (TURASAS) and the reviewers-editors of the Black Sea Journal of Sciences.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Bajor, T., Kwapisz, M., Krakowiak, M., & Jurczak, H. (2021). THE ANALYSIS OF THE EXTRUSION PROCESS OF Al 6005 ALLOY SECTION. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 56(3), 637-642.
- Chen, D., Chen, M., & Wu, C. (2015). Effects of phase difference on the behavior of arc and weld pool in tandem P-GMAW. *Journal of Materials Processing Technology*, 225, 45-55.
- Goecke, S., Berlin, F. U. B. T., Hedegård, J., Joining, S. I. M. R., & AB, E. W. E. (2001). Tandem Mig/Mag Welding. *A Welding Review Published by Esab*, 56(2-3), 24-28.
- Golub, G. (1965). Numerical methods for solving linear least squares problems. *Numerische Mathematik*, 7(3), 206-216.
- Grigull, U., & Sandner, H. (1984). Heat conduction.
- Kim, C., Ahn, Y., Lee, K. B., & Kim, D. (2016). High-deposition-rate position welding of Al 5083 alloy for spherical-type liquefied natural gas tank. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 230(5), 818-824.
- Lee, K. B., Kim, C., & Kim, D. S. (2013). High deposition rate pulse gas metal arc welding for Al 5083 thick plate. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 227(6), 848-854.
- Lubich, C., & Ostermann, A. (1995). Linearly implicit time discretization of non-linear parabolic equations. *IMA journal of numerical analysis*, 15(4), 555-583.

- Michie, K. (1999). Twin-wire GMAW: process, characteristics and applications. *Welding Journal*, 78(5), 31-34.
- Özışık, M. N. (1993). *Heat conduction*. John Wiley & Sons.
- Ozisik, M. N. (1985). *Heat transfer: a basic approach (Vol. 1)*. New York: McGraw-Hill.
- Peaceman, D. W. (2000). *Fundamentals of numerical reservoir simulation*. Elsevier.
- Qin, G., Feng, C., & Ma, H. (2021). Suppression mechanism of weld appearance defects in tandem TIG welding by numerical modeling. *Journal of Materials Research and Technology*.
- Qin, G., Meng, X., & Fu, B. (2015). High speed tandem gas tungsten arc welding process of thin stainless steel plate. *Journal of Materials Processing Technology*, 220, 58-64.
- Rio, G., Soive, A., & Grolleau, V. (2005). Comparative study of numerical explicit time integration algorithms. *Advances in Engineering Software*, 36(4), 252-265.
- Smith, G. D., Smith, G. D., & Smith, G. D. S. (1985). *Numerical solution of partial differential equations: finite difference methods*. Oxford university press.
- Strikwerda, J. C. (2004). *Finite difference schemes and partial differential equations*. Society for Industrial and Applied Mathematics.
- Torabi Ziaratgahi, S., Marsh, M. E., Sundnes, J., & Spiteri, R. J. (2014). Stable time integration suppresses unphysical oscillations in the bidomain model. *Frontiers in Physics*, 2, 40.
- Tušek, J., Umek, I., & Bajcer, B. (2005). Weld-cost saving accomplished by replacing single-wire submerged arc welding with triple-wire welding. *Science and Technology of Welding and Joining*, 10(1), 15-22.
- Versteeg, H. K., & Malalasekera, W. (2007). *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. Pearson education.
- Wu, K., Ding, N., Yin, T., Zeng, M., & Liang, Z. (2018). Effects of single and double pulses on microstructure and mechanical properties of weld joints during high-power double-wire GMAW. *Journal of Manufacturing Processes*, 35, 728-734.
- Zargari, H. H., Ito, K., Kumar, M., & Sharma, A. (2020). Visualizing the vibration effect on the tandem-pulsed gas metal arc welding in the presence of surface tension active elements. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 161, 120310.
- Zhang, L., Su, S., Wang, J., & Chen, S. J. (2019). Investigation of arc behaviour and metal transfer in cross arc welding. *Journal of Manufacturing Processes*, 37, 124-129.

Symbols

- c = *specific heat capacity*
- h = *convective heat transfer coefficient*
- k = *thermal conductivity*
- P = *perimeter*
- q = *heat source*
- T = *temperature*
- ρ = *density*
- Δt = *timestep*
- Δx = *space interval*

Subscripts

- i = *index for nodes in the x direction*
- $i-1$ = *previous node*
- $i+1$ = *next node*

Superscripts

n = old timestep

$n+1$ = current timestep

Appendices

Appendix A. Case 1: Steady-State Heat Conduction Problem with Uniform Heat Source.

```
tic; clc; clearvars;
L=0.02;%Length
I=30;%Number of nodes at i-direction
dx=L/I;%Space interval
X=[0 dx/2:dx:L-dx/2 L]';%Distance
k=0.5;%Thermal conductivity: W/(m.°C) = W/(m.K)
TA=150; TB=50;%Boundary Condition(°C)
q=zeros(I,1);
q(1:I,1)=10^6;%Heat generation(W/m3)
A=zeros(I,I); B=zeros(I,1);
%%Numerical Solution
for i=1:I
if i==1
A(i,i)=-3; A(i,i+1)=1;
B(i,1)=-q(i,1)*dx^2/k-2*TA;
elseif 1<i && i<I
A(i,i-1)=1; A(i,i)=-2; A(i,i+1)=1;
B(i,1)=-q(i,1)*dx^2/k;
elseif i==I
A(i,i-1)=1; A(i,i)=-3;
B(i,1)=-q(i,1)*dx^2/k-2*TB;
end
end
Tn=sparse(A)\sparse(B);
%set(gcf, 'Units', 'Normalized', 'OuterPosition', [0 0 1 1]);
plot((dx/2:dx:L-dx/2)/I/dx,Tn,'rs','markerfacecolor','r');
xlabel('Dimensionless Distance','fontsize',16)
ylabel('Temperature (°C)','fontsize',16)
%%Analytical Solution
if gradient(q)==0
q=q(1);
Ta=((TB-TA)/L+q/2/k*(L-X)).*X+TA;
hold on
plot(X/I/dx,Ta,'k-','linewidth',2);
legend('Numerical Solution','Analytical Solution')
end
toc
```

Appendix B. Case 2: Steady-State Heat Conduction Problem with Convective Heat Transfer

Term.

```
tic; clc; clearvars;
L=0.02;%Length
I=30;%Number of nodes at i-direction
dx=L/I; dy=dx;%Space interval
X=[0 dx/2:dx:L-dx/2 L]';%Distance
k=0.5;%Thermal conductivity: W/(m.°C) = W/(m.K)
h=10;%Convective heat transfer coefficient: W/(m2.K) = W/(m2.°C)
H=h*2*(dx+dy)/dx/dy;
```

```

Te=35;%Ambient(environment) temperature(°C)
TB=250;%Boundary Condition(°C)
A=zeros(I,I); B=zeros(I,1);
%%Numerical Solution
for i=1:I
if i==1
A(i,i)=-3*k/dx^2-H; A(i,i+1)=k/dx^2;
B(i,1)=-2*TB*k/dx^2-H*Te;
elseif 1<i && i<I
A(i,i-1)=k/dx^2; A(i,i)=-2*k/dx^2-H; A(i,i+1)=k/dx^2;
B(i,1)=-H*Te;
elseif i==I
A(i,i-1)=k/dx^2; A(i,i)=-k/dx^2-H;
B(i,1)=-H*Te;
end
end
Tn=sparse(A)\sparse(B);
%set(gcf, 'Units', 'Normalized', 'OuterPosition', [0 0 1 1]);
plot((dx/2:dx:L-dx/2)/I/dx,Tn,'bo','markerfacecolor','b');
xlabel('Dimensionless Distance','fontsize',16)
ylabel('Temperature (°C)','fontsize',16)
%%Analytical Solution
n=sqrt(h*2*(dx+dy)/k/dx/dy);
Ta=Te+(TB-Te)*cosh(n*(L-X))./cosh(n*L);
hold on
plot(X/I/dx,Ta,'k-','linewidth',2);
legend('Numerical Solution','Analytical Solution')
toc

```

Appendix C. Case 3: Transient Heat Conduction Problem.

```

tic; clc; clearvars;
L=0.02;%m (2cm)
k=10;%W/(m.K)
rc=1e7;%J/(m3K)
N=30;%Number of space nodes
t0=0;%second, initial time
tf=120;%second, final time
dt=2/9;%Time step interval
%Note:To get 3 different graphics, tf/dt should be divided into three.
T0=350;%Initial Condition, oC
T_L=0;%Boundary Condition, oC
tr=tf/dt+1;%Time resolution of analytical solution
sr=101;%Space resolution of analytical solution
sumr=100;%Sum resolution of analytical solution
dx=L/N;%Space interval
x=dx/2:dx:L-dx/2;%Node location
n=(tf-t0)/dt+1;%Number of time steps
T=zeros(N,n);
T(:,1)=T0;%K (200oC):Initial Condition
%Stability condition of explicit method:
fprintf('Stability condition: dt<%.2f \n',rc*dx^2/(2*k));
for t=1:n-1 %time loop
for i=1:N %space loop
if i==1
T(i,t+1)=T(i,t)+k*dt/(rc*dx^2)*(T(i+1,t)-T(i,t));
elseif 1<i && i<N
T(i,t+1)=T(i,t)+k*dt/(rc*dx^2)*(T(i+1,t)-2*T(i,t)+T(i-1,t));
elseif i==N
T(i,t+1)=T(i,t)+k*dt/(rc*dx^2)*(2*T_L-3*T(i,t)+T(i-1,t));
end
end
end
end

```

```

%Analytical Solution: Özisik (1985)
T_a=zeros(sr,tr);
o=1;
for t_a=linspace(t0,tf,tr)
p=1;
for x_a=linspace(0,L,sr)
sum=0;
for m=1:sumr
sum=sum+(-1)^(m+1)/(2*m-1)*exp(-k/rc*((2*m-1)*pi/(2*L))^2*t_a)*cos(((2*m-1)*pi/(2*L))*x_a);
end
T_a(p,o)=T0*4/pi*sum;
p=p+1;
end
o=o+1;
end
t_a=linspace(t0,tf,tr);
x_a=linspace(0,L,sr);
plot(x_a,T_a(:,(tf/3)/dt+1),'k-','linewidth',2)
hold on
plot(x,T(:,(tf/3)/dt+1),'rs-')
plot(x_a,T_a(:,(tf*2/3)/dt+1),'k--','linewidth',2)
plot(x,T(:,(tf*2/3)/dt+1),'g^-')
plot(x_a,T_a(:,end),'k.','linewidth',2)
plot(x,T(:,end),'bo-')
xlabel('Distance (m)','fontsize',16)
ylabel('Temperature (^oC)','fontsize',16)
title(sprintf('T_L=%d^oC Mesh=%d dt=%.2fs
SC:dt<%.2f',T_L,N,dt,rc*dx^2/(2*k)),'fontsize',16)
legend({sprintf('Exact t=%ds',tf/3),sprintf('Explicit
t=%ds',tf/3),sprintf('Exact t=%ds',tf*2/3),sprintf('Explicit
t=%ds',tf*2/3),sprintf('Exact t=%ds',tf),sprintf('Explicit
t=%ds',tf)},'FontSize',14,'Location','Best')

```

Appendix D. Transient Heat Conduction Problem with Non-uniform Moving Heat Source (s) and Convective Heat Transfer Term.

```

tic; clc; clearvars;
tt=15;%Total simulation time(second)
dt=0.1;%Time interval(second)
thickness=0.003;%(meter)
dr=0.027;%Row interval(meter)
cn=200;%Column number
dc=0.003;%Column interval(meter)
C=dc/2:dc:cn*dc-dc/2;%Column distance
k=167;%Thermal conductivity: W/(m.K) = W/(m.K)
rc=2.7*10^6*0.9; %g/m3 * J/(g.K) = J/(m3.K)
h=425;%Convective heat transfer coefficient: W/(m2.K) = W/(m2.K)
H=h*2*(dc+dr)/dc/dr;
Te=20;%Ambient(environment) temperature(^oC)
Tp(1:cn,1)=20;%Initial Condition(^oC)
TA=20; TB=20;%Boundary Condition(^oC)
VI1=21*230;%Volt*Amper
E1=VI1/thickness/dr/dc;%Heat generation(W/m3)
VI2=11*110;%Volt*Amper
E2=VI2/thickness/dr/dc;%Heat generation(W/m3)
Q=1;%Explicit(Q=0) & Implicit(Q=1)
%%Numerical Solution
Tn(1:cn)=NaN;
A=zeros(cn,cn); B=zeros(cn,1);
for t=1:tt/dt%Time iteration
q=zeros(cn,1);

```

```

q(cn/20-1+t,1)=E2; q(cn/20+20-1+t,1)=E1;
for i=1:cn
if i==1 && Q==0
Tn(i)=Tp(i)+dt/rc*(k/dc^2*(2*TA-3*Tp(i)+Tp(i+1))+q(i,1)-H*(Tp(i)-Te));
elseif i==1 && Q==1
A(i,i)=-3*k/dc^2-rc/dt-H; A(i,i+1)=k/dc^2;
B(i,1)=-rc*Tp(i)/dt-q(i,1)-k*2*TA/dc^2-H*Te;
elseif 1<i && i<cn && Q==0
Tn(i)=Tp(i)+dt/rc*(k/dc^2*(Tp(i-1)-2*Tp(i)+Tp(i+1))+q(i,1)-H*(Tp(i)-Te));
elseif 1<i && i<cn && Q==1
A(i,i-1)=k/dc^2; A(i,i)=-2*k/dc^2-rc/dt-H; A(i,i+1)=k/dc^2;
B(i,1)=-rc*Tp(i)/dt-q(i,1)-H*Te;
elseif i==cn && Q==0
Tn(i)=Tp(i)+dt/rc*(k/dc^2*(Tp(i-1)-3*Tp(i)+2*TB)+q(i,1)-H*(Tp(i)-Te));
elseif i==cn && Q==1
A(i,i-1)=k/dc^2; A(i,i)=-3*k/dc^2-rc/dt-H;
B(i,1)=-rc*Tp(i)/dt-q(i,1)-k*2*TB/dc^2-H*Te;
end
end
if Q==1; Tn=sparse(A)\sparse(B); end
Tp=Tn;
%set(gcf, 'Units', 'Normalized', 'OuterPosition', [0 0 1 1]);
plot(dc/2:dc:cn*dc-dc/2,Tn,'go-','markerfacecolor','g','markersize',1.5);
hold on
plot([dc/2 cn*dc-dc/2],[660.3 660.3],'r-','linewidth',2);
xlabel('Distance (meter)','fontsize',16)
ylabel('Temperature (°C)','fontsize',16)
legend('Numerical Solution','Melting Point of Aluminum')
title(sprintf('1D Sim: time=%1.1f second',t*dt),'fontsize',16)
hold off
pause(0.001)
end
toc

```

Heracleum pastinacifolium'nın Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri İle Fenolik İçeriğinin Aydınlatılması

Tuba ACET^{1*}, Kadriye ÖZCAN²

Öz

Yaban otu olarak bilinen *Heracleum* türleri, geleneksel olarak gıda katkı maddesi, baharat ve tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, etnobotanik özellikleri olduğu da bilinmektedir. Bu çalışmada, endemik *Heracleum pastinacifolium*'un farklı çözücülerle (etanol, metanol ve etil asetat) elde edilen özütlerinin toplam fenolik ve flavonoid içeriği ile antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri spektrofotometrik yöntemlerle araştırılmıştır. Ayrıca, fenolik bileşen analizi HPLC ile analiz edilmiştir. Bulgulara göre, metanol özütünün diğer özütlerle kıyasla antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin dikkat çekici olduğu bulunmuştur. Metanol özütünün başlıca fenolik bileşenlerinin kaemferol (726.05 µg/g özüt) ve kuersetin (451.6 µg/g özüt) olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, bitkinin endüstriyel kullanım potansiyeli olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, daha ileri çalışmalarla verilerin desteklenmesi ve aktif bileşenlerin saflaştırılarak canlılar üzerindeki etkilerinin belirlenmesi önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Antimikrobiyal, Antioksidan, Fenolik içerik, *Heracleum pastinacifolium*

Lightening the Antioxidant and Antimicrobial Properties of the *Heracleum pastinacifolium* and its Phenolic Content

Abstract

Heracleum species, known as hogweed, are traditionally used as food additives, spices and flavorings. In addition, it is known to have ethnobotanical properties. In this study, the total phenolic and flavonoid content and antioxidant capacity and antimicrobial activities of the extracts of endemic *Heracleum pastinacifolium* obtained with different solvents (ethanol, methanol and ethyl acetate) were investigated by spectrophotometric methods. In addition, the phenolic component analysis was analyzed by HPLC. According to the findings, the antioxidant and antimicrobial properties of the methanol extract compared to other extracts were found to be remarkable. The main phenolic components of the methanol extract were determined to be kaempherol (726.05 µg / g extract) and quercetin (451.6 µg / g extract). As a result of the data obtained, it can be said that the plant has an industrial use potential. However, it is important to support the data with further studies and to determine the effects of active ingredients on living things by purifying them.

Keywords: Antimicrobial, Antioxidant, Phenolic content, *Heracleum pastinacifolium*

¹Gümüşhane Üniversitesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gümüşhane, Türkiye, tubaacet@hotmail.com.tr

²Giresun Üniversitesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Giresun, Türkiye, kadriye.ozcan@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-0981-9413>

²<https://orcid.org/0000-0002-4913-6035>

1. Giriş

Bitkiler ilk çağlardan beri pek çok rahatsızlığın hafifletilmesinde geleneksel olarak kullanılmıştır. Bu maksatla, bitkilerin çeşitli kısımlarından farklı yöntemlerle hazırlanan doğal preparatlar tercih edilmiştir (Yuan ve ark., 2016; Kalkan ve ark., 2020; Köseoğlu ve ark., 2020; Akmeşe ve ark., 2020). Pek çok durumda, bu preparatların içeriği toplanan bitkinin yetiştiği bölge ve iklimsel parametreler nedeniyle değişkenlik göstermektedir. Bu durum bitkinin ürettiği sekonder metabolit profilinin değişmesinden kaynaklanmaktadır (Faustino ve ark., 2019). Sanayi devrimi ile birlikte sentetik ilaçların keşfi başlamıştır ancak zamanla bunların doku ve organlar üzerine pek çok yan etkileri olduğu ortaya çıkmıştır (Rates, 2001). Günümüzde bu yan etkileri en aza indirebilmek için doğal ürünlerin kullanımına yönelim artmıştır (Zhang ve ark., 2018; Nembo ve ark., 2020). Dünya Sağlık Örgütü'nün raporuna göre (WHO, 2002), insanların % 80'i hastalandıklarında ilk çare olarak bitkilere başvurmaktadır. Çünkü bitkiler onların biyolojik aktivitelerinden sorumlu olan pek çok sekonder metabolitlere sahiptir (Soliman ve ark., 2019; Acet, 2021). Yeryüzündeki bitki çeşitliliği düşünüldüğünde ve günümüze kadar gerçekleştirilmiş etnobotanik çalışmalarda belirtildiği gibi, tedavi amaçlı kullanılabilir bitki sayısı azımsanmayacak kadar çoktur (Romano ve ark., 2021). Ancak, bu tür bitkilerin etkili ve güvenli bir şekilde kullanılabilmesi için bilimsel veriler ile doğrulanması gerekmektedir. Bu yüzden, son yıllarda bitkilerin antioksidan, antimikrobiyal, antikanserojen, enzim inhibisyon vb. gibi çeşitli biyolojik aktivitelerinin ortaya çıkarıldığı pek çok bilimsel çalışma yürütülmüştür (Kotiloğlu ve ark., 2020; Fakhri ve ark., 2021; Acet ve ark., 2020; Selin ve ark., 2021). Bu çalışmalarda, bilim insanları özellikle yeni türlerin veya farklı ekosistemlerden toplanan bitkilerin farmasotik açıdan değerlendirilmesine odaklanmıştır. Bununla birlikte, elde edilen doğal ürünlerin standart formülasyonlarının geliştirilmesinin önü açılmıştır.

Apiaceae, çiçekli bitkilerin en büyük familyalarından birisidir ve bu familyaya ait olan *Heracleum* L. cinsi 120'den fazla tür içermektedir (Bahadori ve ark., 2016). Pek çok *Heracleum* türü dünya genelinde tıbbi amaçla: antioksidan, antimikrobiyal, antiinflamatuvar, antikanserojen, immüno sitimilator ve gıda olarak tüketilmektedir (Bahadori ve ark., 2016; Son ve ark., 2020; Akbaribazm ve ark., 2021). Literatürde, *H. pastinacifolium*'un sitotoksik ve antiviral etkinliklerinin olduğu gösterilmiştir (Firuzi ve ark., 2010; Tkachenko, 2007). Ancak, Gümüşhane ilinde, 2000-2500 metreden toplanan ve yerel halk tarafından tüketilen *H. pastinacifolium* hakkında yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Mevcut çalışma ile bitkinin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi; ayrıca toplam fenolik-flavanoid miktarlarının tespit edilmesi ve fenolik bileşen analizinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki Materyalinin hazırlanması

H. pastinacifolium çiçeklenme döneminde 2000-2500m yükseklikten (Gümüşhane) toplanmıştır. Daha sonra gölgede kurutulmuş ve öğütülerek toz hale getirilmiştir. Farklı polariteye sahip çözücüler kullanılarak (etanol, metanol, etil asetat) özütler elde edilmiştir. Bu işlem için 10 g öğütülmüş bitki 200 mL çözücü ile 37°C sıcaklıkta 125 rpm'de 8 saat boyunca çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Sonrasında bitki parçacıkları kaba filtre yardımıyla uzaklaştırılmış ve süzüntüden çözücüler 37°C'yi aşmayan sıcaklıkta vakumlu evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Kuru özütler analizlerde kullanılmak üzere 4°C'de muhafaza edilmiştir.

2.2. Toplam Fenolik Miktarı Tayini

Özütlerin toplam fenolik içeriği mikropalakalarda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Acet, 2021). 750 nm dalga boyunda mikropalaka okuyucu (Biorad) ile ölçüm yapılmıştır. Sonuçlar gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g özüt) olarak hesaplanmıştır.

2.3. Toplam Flavanoid Miktarı Tayini

Ekstrelerin, toplam flavonoid madde miktarı, alüminyum nitrat kolorimetrik yöntemiyle mikropalakalarda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Özcan ve Acet, 2018). Reaksiyon sonunda 415 nm dalga boyunda mikropalaka okuyucuda okuma işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar kuersetin eşdeğeri olarak (mg QE/g ekstre) hesaplanmıştır.

2.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Analizi ile Fenolik Madde İçeriğinin Belirlenmesi

Fenolik bileşen analizi, en yüksek toplam fenolik madde içeriğine sahip olan metanol özütü kullanılarak Acet ve ark. (2020)'a göre gerçekleştirilmiştir. Analizde, kateşin, epikateşin, izoramnetin, ramnetin, kaemferol, mirisetin, naringin, kuersetin, rutin, kafeik asit, klorojenik asit, *p*-kumarik asit, 2,4-dihidroksibenzoik asit, elajik asit, ferulik asit, gallik asit, protokatekuik asit, salisilik asit, gentistik asit, sinapinik asit ve vanilik asit fenolik bileşiklerinin miktarları mg/g özüt olarak verilmiştir.

2.5. Antioksidan Aktivite Tayini

2.5.1. ABTS yöntemi

Özütlerin antioksidan kapasitesi spektrofotometrik ölçüm ile belirlenmiştir (Özcan, 2020). 750 nm dalga boyunda ölçüm yapılmış ve sonuçlar troloks eşdeğeri (TAEC) olarak hesaplanmıştır.

2.5.2. DPPH yöntemi

Özütlerin radikal süpürme aktivitesi spektrofotometrik olarak 490 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir (Acet ve ark., 2020). Sonuçlar troloks eşdeğeri (TAEC) olarak hesaplanmıştır.

2.6. Antimikrobiyal Aktivite Tayini

Özütlerin antimikrobiyal aktiviteleri hem disk difüzyon hem de mikrodilüsyon yöntemi ile belirlenmiştir. Antimikrobiyal aktivite denemelerinde, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, metisilin dirençli *Staphylococcus aureus* (MRSA) ATCC 43300, *Yersinia enterocolitica* ATCC 27729, *Vibrio parahaemolyticus* ATCC 17802, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* RSKK 709, *Escherichia coli* ATCC 35150, *Enterococcus faecium* DSMZ 13590, *Salmonella typhimurium* CCM 5445, *Enterococcus hirae* ATCC 10541, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Candida albicans* DSMZ 5817 test organizmaları kullanılmıştır.

Her iki yöntem için öncelikle test organizmalarının taze kültürleri hazırlanmış ve 0.5 MacFarland bulanıklığına seyreltilmiştir. Disk difüzyon denemelerinde hazırlanan test organizmalar Müller-Hinton agar yüzeyine inoküle edilmiştir. Bu aşamadan sonra petri üzerine 6 mm boş diskler yerleştirilip 20 µl özüt solüsyonu (10 mg/ml) eklenmiştir. Pozitif kontrol olarak aynı konsantrasyonda kloramfenikol ve nistatin antibiyotikleri kullanılmıştır. 37°C'de 48 saat inkübasyon sonunda diskler çevresinde oluşan zon çapları ölçülmüştür.

Mikrodilüsyon yöntemi ile özütlerin minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK değeri) belirlenmiştir (CLSI, 2017). İşlem için özütlerin seri dilüsyonları mikropalakalarda hazırlanmış ve kuyucuklara ilgili test organizmaların inokülasyonu gerçekleştirilmiştir. Mikropalakalar 37°C'de 48 saat inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonunda mikrobiyal büyümenin olmadığı kuyucuğun konsantrasyonu ekstrenin o test organizmaya karşı MİK değeri olarak belirlenmiştir.

2.7. İstatistiksel Analizler

Tüm deneyler 3 tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar SPSS (version 11.5 for Windows 2000, SPSS Inc.) programında, One-way ANOVA ile hesaplanmış ve önemli farklılıklar Duncan'ın çoklu sıra testleri ile belirlenip, $P < 0.05$ değerleri anlamlı olarak kabul edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Total biyoaktif bileşenler

Çalışmada *H. pastinacifolium* toprak üstü kısımlarının etanol, metanol ve etil asetat özütleri elde edilmiş, toplam fenolik ve flavonoid miktarları belirlenmiştir (Tablo 1). Bulgulara göre metanol özütünün toplam biyoaktif bileşen miktarı diğer özütlerden anlamlı derecede yüksek bulunmuştur. *H. persicum* ile ilgili bir çalışmada metanol özütünün toplam fenolik içeriği 59.6 mg GAE/g özüt olarak rapor edilmiştir (Çoruh ve ark., 2007). Diğer bir çalışmada, *H. platytaenium* metanol özütünün toplam fenolik miktarı 28.34 mg GAE/g özüt, toplam flavonoid miktarı ise 22.05 mg QE/g özüt olduğu tespit edilmiştir. Bu verilere göre, *Heracleum pastinacifolium*'un benzer özellikler bakımından daha yüksek biyoaktif bileşen içeriğine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 1. *Heracleum pastinacifolium* özütlerinin toplam biyoaktif bileşenleri

Özütler	Toplam flavonoid miktarı (mg QE g ⁻¹ özüt)	Toplam fenolik miktarı (mg GAE g ⁻¹ özüt)
Etanol	54.2±3.5 ^b	73.85±3.3 ^b
Metanol	62.4±2.3 ^a	86.67±2.5 ^a
Etil asetat	45.7±3.2 ^c	57.18±3.3 ^c

± standart sapma, üç analizin ortalaması, sütunlardaki harfler ekstraktlar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıkları gösterir ($p < 0.05$).

3.2. Fenolik bileşen analizi

Metanol özütünün toplam biyoaktif bileşen miktarının diğer özütlere kıyasla anlamlı derecede yüksek olması sebebiyle HPLC ile fenolik bileşen analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 2-3'te verilmiştir. Özüt 21 fenolik bileşen bakımından incelenmiş ve 14 bileşen tespit edilmiştir. Analize göre özütte en bol bulunan bileşiklerin kaemferol ve kuersetin olduğu görülmüştür (Tablo 2). Doğal ürünlerde, kaemferol ve kuersetinin genellikle bir arada bulunduğu ve her ikisinin de antioksidan, antimikrobiyal, antiinflamatuvar ve antinosiseptif gibi çeşitli biyolojik aktiviteler sergilediği rapor edilmiştir (Zeng ve ark., 2019). Doğal ürünlerin biyoaktivitelerinin içeriklerinde

bulunan fenolik bileşiklerle ilişkili olduğu; bununla birlikte özütteki majör bileşenlerin yanısıra minör bileşiklerin de mevcut aktivitelerden sorumlu olabileceği düşünülmektedir (Özcan ve ark, 2019).

Tablo 2. *Heracleum pastinacifolium* metanol özütünün HPLC ile belirlenen flavonoid miktarları

No.	Flavonoidler	Miktar (mg g ⁻¹ özüt)
1	Kateşin	0.325±0.024
2	Epikateşin	te
3	Izoramnetin	te
4	Kaemferol	72.605±1.030
5	Mirisetin	te
6	Naringin	3.933±0.137
7	Kuersetin	45.160±1.743
8	Ramnetin	te
9	Rutin	2.548±0.071

± standart sapma, üç analizin ortalamasını göstermektedir. te: tespit edilemedi

Tablo 3. *Heracleum pastinacifolium* metanol özütünün HPLC ile belirlenen fenolik asit miktarları

No.	Fenolik asitler	Miktar (mg g ⁻¹ özüt)
1	Kafeik asit	te
2	Klorogenik asit	0.238±0.010
3	<i>p</i> -Koumarik asit	0.228 ±0.013
4	2,4-Dihidroksibenzoik asit	1.865±0.174
5	Ellajik asit	te
6	Ferulik asit	0.320 ±0.018
7	Gallik asit	6.245±0.119
8	Gentistik asit	4.110±0.093
9	Protokatekuik asit	8.043±0.069
10	Salisilik asit	1.110±0.042
11	Sinapinik asit	te
12	Vanilik asit	0.350±0.052

± standart sapma, üç analizin ortalamasını göstermektedir. te: tespit edilemedi

3.3. Antioksidan özellikler

Özütlerin radikal süpürme etkisini tespit etmek için yaygın olarak kullanılan ABTS ve DPPH spektrofotometrik metotları kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Buna göre metanol özütünün radikal süpürme aktivitesi diğer özütlerden anlamlı derecede yüksek bulunmuştur. Bu durum toplam biyoaktif madde içerikleri ile uyumludur. Orhan ve ark. (2016) *Heracleum*

platyaenium metanol özütünün DPPH yöntemiyle antioksidan özellelikleri araştırılmış ve ortalama bir aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Literatürde benzer metotlarla antioksidan özellikler araştırılsa da *Heracleum* türlerinin genellikle uçucu yağları çıkarılmıştır. *H. pastinacifolium*, *H. persicum*, *H. rechingeri* ve *H. transcaucasicum* uçucu yağlarının antioksidan özellikleri incelenmiş ve 7.3-16.3 mg/ml aralığında IC₅₀ değerleri ile düşük bir aktivite sergilediklerini rapor edilmiştir (Firuzi ve ark., 2010).

Tablo 4. *Heracleum pastinacifolium* özütlerinin antioksidan özellikleri

Özütler	ABTS (mg TE g ⁻¹ özüt)	DPPH (mg TE g ⁻¹ özüt)
Etanol	42.65±0.7 ^c	40.56±0.1 ^c
Metanol	90.55±0.2 ^a	58.63±0.2 ^a
Etil asetat	85.50±2.3 ^b	47.75±0.1 ^b

± standart sapma, üç analizin ortalaması, sütunlardaki harfler ekstraktlar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıkları gösterir (p <0.05).

3.4. Antimikrobiyal aktivite

Özütlerin antimikrobiyal aktivitesi öncelikle disk difüzyon yöntemiyle 12 mikroorganizmaya karşı belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5’te verilmiştir. Sonrasında mikrodilüsyon yöntemi ile MİK değerleri belirlenmiştir (Tablo 6). Bulgulara göre özütler ortalama antimikrobiyal aktivite sergilemiştir. Bununla birlikte disk difüzyon testine göre metanol özütü *C. albicans*’a en etkili aktiviteyi sergilemiştir. Ayrıca en düşük MİK değeri de aynı organizma üzerine metanol özütünde tespit edilmiştir (Tablo 6). MİK değerinin düşük olması araştırılan bileşiklerin antimikrobiyal aktivitesinin yüksek olduğunu gösterir. Dolayısıyla metanol özütünün *C. albicans*’a karşı kullanılabilme potansiyeli olduğu düşünülmektedir. *Heracleum* türlerinin (*H. crenatifolium*, *H. platyaenium*, *H. sphondylium*) uçucu yağlarının anticandidal aktivitesinin araştırıldığı bir çalışmada, 7 farklı *Candida* suşuna karşı 250-1000 µg/ml aralığında MİK değerleri rapor edilmiştir (İşcan ve ark., 2004). Buna göre mevcut çalışmamızda elde edilen MİK değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca etil asetat özütünün *E. hirae*’ye karşı aktivitesi yüksektir. Karadenizden toplanmış olan *H. platyaenium* metanol özütünün antimikrobiyal aktivitesi benzer organizmalar kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre bitkinin antimikrobiyal aktivitesi, çalışmamızda kullanılan *H. pastinacifolium* özütlerine oranla düşük bulunmuştur (Buruk ve ark., 2006). *H. mantegazzianum*’dan saflaştırılan kumarinlerin antimikrobiyal aktivitesinin araştırıldığı çalışmada 30-1000 µg/ml aralığında MİK değerleri ile ortalama aktivite tespit edilmiştir (Walasek ve ark., 2015).

Literatürde *Heracleum* türlerinin özellikle uçucu yağlarının antimikrobiyal aktivitesi incelenmiş ve ortalama aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir (Bahadori ve ark., 2016). Verilerimiz bu bakımdan literatürle uyumluluk göstermektedir.

Tablo 5. *Heracleum pastinacifolium* özütlerinin disk difüzyon değerleri (mm)

Test mikroorganizmaları	Bitki Özütleri (200 µg disk ⁻¹)			Kloramfenikol (200 µg disk ⁻¹)	Nistatin (200 µg disk ⁻¹)
	Etanol	Metanol	Etil asetat		
MRSA	–	10	–	15	–
<i>B. cereus</i>	10	10	–	20	–
<i>E. faecalis</i>	–	–	–	10	–
<i>E. faecium</i>	8	–	–	20	–
<i>E. hirae</i>	–	–	10	18	–
<i>E. coli</i>	–	8	8	12	–
<i>S. typhimurium</i>	8	–	–	18	–
<i>S. epidermidis</i>	8	–	–	17	–
<i>L. monocytogenes</i>	–	–	–	18	–
<i>V. parahaemolyticus</i>	8	–	–	11	–
<i>Y. enterocolitica</i>	9	–	–	20	–
<i>C. albicans</i>	–	15	–	–	15

Tablo 6. *Heracleum pastinacifolium* özütlerinin MİK değerleri (µg mL⁻¹)

Test mikroorganizmaları	Bitki Özütleri			Kloramfenikol	Nistatin
	Etanol	Metanol	Etil asetat		
MRSA	–	128	512	32	–
<i>B. cereus</i>	128	128	–	2	–
<i>E. faecalis</i>	–	128	128	16	–
<i>E. faecium</i>	512	–	–	4	–
<i>E. hirae</i>	–	–	64	8	–
<i>E. coli</i>	–	512	–	32	–
<i>S. typhimurium</i>	–	–	–	1	–
<i>S. epidermidis</i>	–	–	–	16	–
<i>L. monocytogenes</i>	256	–	–	16	–
<i>V. parahaemolyticus</i>	–	256	–	8	–
<i>Y. enterocolitica</i>	–	–	128	2	–
<i>C. albicans</i>	–	64	–	–	16

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak, bu çalışmada Gümüşhane'den toplanan *Heracleum pastinacifolium* toprak üstü kısmına ait özütlerinin antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri ile fenolik içeriği ilk defa aydınlatılmıştır. Bulgulara göre, metanol özütünün diğer özütlere kıyasla daha yüksek aktivitelere sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bununla birlikte, özütün ana bileşeni kaemferol ve kuersetin olarak bulunmuştur. Ayrıca bitkinin genel olarak kayda değer antioksidan ve orta seviyede antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Gözlenen aktivitelerin, bitkideki fenolik bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, *H. pastinacifolium*'un doğal antioksidan ve antimikrobiyal doğal bir ajan olarak kullanılma potansiyelinin olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, ileri çalışmalarla etken maddelerin saflaştırılması ve in vivo ortamda test edilerek etkilerinin teyit edilmesi yararlı olacaktır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Acet, T. (2021) Chemical profile, antioxidant, antimicrobial, and enzyme inhibition activities of *Pilosella hoppeana* subsp. *cilicica*, *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, DOI: 10.1080/11263504.2021.1894257.
- Acet, T. (2021). Determining the phenolic components by using HPLC and biological activity of *Centaurea triumfetti*, *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 155(1), 159-164.
- Acet, T., Ozcan, K. and Zengin, G. (2020). An assessment of phenolic profiles, fatty acid compositions, and biological activities of two *Helichrysum* species: *H. plicatum* and *H. chionophilum*. *Journal of Food Biochemistry*, 44, e13128.
- Akbaribazm, M., Goodarzi, N., Rahimi, M., Naseri, L. and Khazaei, M. (2021). Anti-inflammatory, anti-oxidative and anti-apoptotic effects of *Heracleum persicum* L. extract on rats with gentamicin-induced nephrotoxicity. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 11, 47-58.
- Akmeşe, O., Acet, T. ve Özcan, K. (2020). Elazığ İlinde Yetişen *Morus nigra* L.'nin Antioksidan ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin ve Antibiyotiklerle Sinerjistik Etkisinin Belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10 (4), 983-995.

- Bahadori, M.B., Dinparast, L. and Zengin, G. (2016). The Genus *Heracleum*: A Comprehensive Review on Its Phytochemistry, Pharmacology, and Ethnobotanical Values as a Useful Herb. *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety*, 15,1018-1039.
- Buruk, K., Sokmen, A., Aydin, F. and Erturk, M. (2006). Antimicrobial activity of some endemic plants growing in the eastern Black Sea region, Turkey. *Fitoterapia*, 77, 388–91.
- Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), 2017. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; 27th Informational Supplement. CLSI/NCCLS, 27th ed.; Clinical and Laboratory Standards Institute: Wayne, PA, USA.
- Çoruh, N., Sağdıçoğlu Celep, A.G. and Özgökçe, F. (2007). Antioxidant properties of *Prangos ferulacea* (L.) Lindl., *Chaerophyllum macropodium* Boiss. and *Heracleum persicum* Desf. from Apiaceae family used as food in Eastern Anatolia and their inhibitory effects on glutathione-S-transferase. *Food Chemistry*, 100(3), 1237-1242.
- Erastus Nembu Nembo, E. N., Hescheler, J. and Nguemo, F. (2020). Stem cells in natural product and medicinal plant drug discovery—An overview of new screening approaches, *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 131, 110730.
- Fakhri, S., Abbaszadeh, F., Jorjani, M. and Pourgholami, M. H. (2021). The effects of anticancer medicinal herbs on vascular endothelial growth factor based on pharmacological aspects: a review study. *Nutrition and Cancer*, 73(1), 1-15.
- Faustino, M. V., Faustino, M. A. F. and Pinto, D. C. G. A. (2019). Halophytic grasses, a new source of nutraceuticals? A review on their secondary metabolites and biological activities. *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 1067.
- Firuzi, O., Asadollahi, M., Gholami, M. and Javidnia, K. (2010). Composition and biological activities of essential oils from four *Heracleum* species. *Food Chemistry*, 122, 117–22.
- Iscan, G., Ozek, T., Ozek, G., Duran, A. and Baser, K. H. C. (2004). Essential oils of three species of *Heracleum*. Anticandidal activity. *Chemistry of Natural Compounds*, 40, 544-547.
- Kalkan, S., Engin, M. S. ve Otağ, M. R. (2021). Kırmızı hevhumla (*Lythrum salicaria* L.) bitkisinin toplam fenolik bileşik tayini ile antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1), 219-228.
- Kalkan, S., Otağ, M. R. and Engin, M.S. (2020). Physicochemical and bioactive properties of edible methylcellulose films containing *Rheum ribes* L. extract. *Food Chemistry*, 307, 125524.
- Köseoğlu, D., Yiğit, F. G., Tuncay, G. ve Özcan, K. (2020). *Viscum album* (Ökse Otu) Ekstrelerinin Antimikrobiyal, Antioksidan ve Antidiyabetik Etkilerinin Belirlenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 10(2), 380-394.
- Kotiloğlu, D., Acet, T. and Özcan, K. (2020). Phytochemical profile and biological activity of a therapeutic orchid from Anatolia: *Dactylorhiza romana* subsp. *georgica*. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14, 3310–3318.
- Orhan, I.O., Tosun, F. and Skalicka-Woźniak, K. (2016). Cholinesterase and tyrosinase inhibitory, and antioxidant potential of randomly selected Umbelliferous plant species and the chromatographic profile of *Heracleum platytaenium* Boiss. and *Angelica sylvestris* L. var. *syvestris*. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81(4), 357-368.
- Özcan, K. (2020). Antibacterial, antioxidant and enzyme inhibition activity capacities of *Doronicum macrolepis* (FREYN&SINT): An endemic plant from Turkey. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 28(1), 95-100.
- Özcan, K. and Acet, T. (2018). In vitro antioxidant and antimicrobial activities of the five different solvent extracts of *Centaurea pulcherrima* var. *freyinii* from Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27 (6), 4047-4051.
- Rates, S. M. K. (2001). Plants as source of drugs. *Toxicon* 39, 603–613.
- Romano, B., Lucariello, G. and Capasso, R. (2021). Topical Collection “Pharmacology of Medicinal Plants”. *Biomolecules* 11 (1), 101.
- Soliman, S., Hamoda, A. M., El-Shorbagi, A. N. A. and El-Keblawy, A.A. (2019). Novel betulin derivative is responsible for the anticancer folk use of *Ziziphus spina-christi* from the hot environmental habitat of UAE. *Journal Ethnopharmacology*, 231, 403–408.
- Son, H.J., Eo, H.J., Park, G.H. and Jeong, J.B. (2021). *Heracleum moellendorffii* root extracts exert immunostimulatory activity through TLR2/4-dependent MAPK activation in mouse macrophages, RAW264.7 cells. *Food Science and Nutrition*, 9, 514– 521.
- Tkachenko, K. (2007). Antiviral activity of the essential oils of some *Heracleum* L. species. *Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants*, 12, 1–12.

- Walasek, M., Grzegorzcyk, A., Malm, A. and Skalicka-Woźniak, K. (2015). Bioactivity-guided isolation of antimicrobial coumarins from *Heracleum mantegazzianum* Sommier & Levier (Apiaceae) fruits by high-performance counter-current chromatography. *Food Chemistry*, 186, 133-138.
- WHO (2002) Traditional Medicine Strategy 2002-2005. Geneva.
- Yuan, H., Ma, Q., Ye, L. and Piao, G. (2016). The Traditional Medicine and Modern Medicine from Natural Products. *Molecules*, 21(5), 559.
- Zeng, Y., Nikitkova, A., Abdelsalam, H., Li, J. and Xiao, J. (2019). Activity of quercetin and kaemferol against *Streptococcus mutans* biofilm. *Archives of Oral Biology*, 98, 9-16.
- Zhang, Q. Y., Wang, F. X., Jia, K. K., and Kong, L. D. (2018). Natural Product Interventions for Chemotherapy and Radiotherapy-Induced Side Effects. *Frontiers in pharmacology*, 9, 1253.

Kocaeli (Türkiye)'nin Farklı Sahillerinde Yaşayan Zargana *Belone belone* için Boy-Ağırlık ve Boy-Boy İlişkilerinin Tespiti

Zeynep ÇAYIR¹, Derya BOSTANCI^{2*}

Öz

Bu çalışmada, Kocaeli'nin Karadeniz ve Marmara Denizi kıyılarından Ekim-Kasım 2018 tarihleri arasında yakalanan 221 adet Zargana *Belone belone* bireyinin boy-ağırlık ve boy-boy ilişkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Karadeniz örnekleri Kocaeli Kandıra'dan (79 ♀, 29 ♂), Marmara Denizi örnekleri Kocaeli Darıca'dan (87 ♀, 26 ♂) yakalanmıştır. Çalışmada elde edilen örneklerin total boyları Karadeniz'de 30,4-44,5 cm iken, Marmara Denizi'nde 27,9-51,6 cm aralığındadır. Ağırlıkları ise Karadeniz'de 32,6-92,0 g ve Marmara Denizi'nde 15,4-91,6 g arasında dağılım göstermektedir. Her iki popülasyon için, dişi ve erkek bireylerde tüm değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz olduğundan ($P>0,05$) hesaplamalar tüm bireyler üzerinden yapılmıştır. Tüm bireyler için boy-ağırlık ilişki denklemi Karadeniz'de $W=0,0006L^{3,171}$ ($R^2=0,91$); Marmara Denizi'nde $W=0,0007L^{3,115}$ ($R^2=0,96$) olarak hesaplanmıştır. Her iki popülasyonda da boy-ağırlık ilişkisinin "b" değeri, 3'den önemli derecede farklıdır ($P<0,05$) ve türün büyümesinin pozitif allometrik olduğu belirlenmiştir. *B. belone* türünün Karadeniz ve Marmara Denizi popülasyonlarında total boy-çatal boy, total boy-standart boy ve çatal boy-standart boy ilişki denklemleri de belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Belone belone*, boy-ağırlık ve boy-boy ilişkisi, Kocaeli, Marmara Denizi, Karadeniz

Determination of Length-Weight and Length-Length Relationships for Garfish *Belone belone* Inhabiting in Different Coasts of Kocaeli (Turkey)

Abstract

This study aimed to determine the relationships between length-weight and length-length relationships in 221 Garfish *Belone belone* individual caught between October and November 2018 in the Sea of Marmara and Black Sea coasts of Kocaeli. Black Sea samples were caught from Kocaeli Kandıra (79 ♀, 29 ♂), Sea of Marmara samples from Kocaeli Darıca (87 ♀, 26 ♂). The total length of the samples obtained in the study is between 30.4-44.5 cm in the Black Sea and 27.9-51.6 cm in the Sea of Marmara. Their weights range between 32.6-92.0 g in the Black Sea and between 15.4-91.6 g in the Sea of Marmara. Since the differences between all values of male and female individuals in both populations were not statistically different ($P>0,05$), calculations were made from all individuals. The length-weight relationship equations were calculated as $W=0,0006L^{3,171}$ ($R^2=0,91$) in Blacksea samples, as $W=0,0007L^{3,115}$ ($R^2=0,96$) Sea of Marmara samples for all specimens. The "b" value of LWR was significantly different from 3.0 ($P<0,05$) and their growth type was positive allometric. The relation equations of total length-fork length, total length-standard length ve fork length-standard length in the populations of Sea of Marmara and Black Sea were also determined.

Keywords: *Belone belone*, length-weight and length-length relationships, Kocaeli, Sea of Marmara, Black Sea

¹Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, Ordu, zeynepcyr5242@gmail.com

²Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Ordu, deryabostanci@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-4055-592X>

²<https://orcid.org/0000-0003-3052-9805>

1. Giriş

Ülkemiz sularında bulunan *B. belone* halk arasında “Zargana balığı–Sargana” olarak bilinen ve yayılış gösterdiği denizlerin kıyılarındaki ülkeler için ekonomik değere sahip bir türdür. *B. belone*'nin çeneleri gelişmiş gaga şeklinde olup özellikle üst çenesi alt çenesinden kısadır, ince ve uzun bir vücuda sahiptir. Göçmen ve pelajik bir balıktır. Vücut yapısıyla hızlı yüzen ve gayet çevik bir balıktır. Kendini korumak için su yüzeyine sıçrayarak ilerleyebilir. Ortalama 18 yıl yaşar. Hamsi, kıraça ve çamuka gibi balıklarla beslenir. Yumurtaları demersal ve yumurtalarının üzerinde değişik noktalardan çıkan uzantılar vardır. Bu uzantılar, yumurtanın yabancı maddelere ve bitkilere tutunmasını sağlar. Pulların çoğunda yeşil renk mevcuttur. Bu yeşil pigment, pulun farklı bölgelerinde dağınık halde bulunur. İç iskeletin kemikleri yeşil renklidir (Slastenenko, 1955-56). Bu yeşil renk bir kalsiyum tuzu olan biliverdinden kaynaklanmaktadır.

Balık türlerin popülasyon özelliklerinin incelenmesi balıkçılık yönetimi ve balıkçılık biyolojisi çalışmalarında oldukça önemlidir. Balık türlerinde boy-ağırlık ilişki parametrelerinin (a ve b) hesaplanması, balığın boyundan ağırlığının tahmin edilmesine, kondisyon indeksinin hesaplanmasına ve bu sayede de farklı habitatlardaki popülasyonların morfolojilerinin ve yaşam süreçlerinin karşılaştırılmasına imkân vermesi, bu parametrelerin ne kadar önemli olduğunu belirtmektedir (Petrakis ve Stergiou, 1995).

Balıkçılık biyolojisinde, balık türlerinin boy-ağırlık ve boy-boy ilişkileri, aynı türün farklı habitatlardaki stoklarının karşılaştırılmasında yararlı olmanın yanı sıra balık boyundan balık ağırlığının tahmini ya da total boyu zarar görmüş bir balığın standart boyundan total boyunun tahmin edilmesi gibi farklı amaçlar için de sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca boy-ağırlık ilişki parametreleri olan a ve b değerleri farklı habitatlarda yayılış gösteren popülasyonların morfolojileri ve balık türlerinin yaşam süreçlerinin karşılaştırılmasına olanak sağlar (Yılmaz ve ark., 2010). Türkiye'nin gerek tatlı sularında ve gerekse denizlerinde yaşayan türlerin ve hatta aynı türün farklı popülasyonlarının boy-ağırlık ve boy-boy ilişkilerinin hesaplandığı araştırmalar, güncel bir şekilde yapılmaya devam edilmektedir (Karachle ve ark., 2015; Tsagarakis ve ark., 2015; Yılmaz ve ark., 2015; Bostancı ve ark., 2017a; Saygın ve ark., 2018; Türker ve Bal, 2018; Yedier ve ark., 2019; İlhan ve İlhan, 2020; Yedier ve ark., 2021).

Bu çalışma ile daha önceden çalışılmamış ve belirlenmemiş olan özellikle Kocaeli'nin Kandıra ve Darıca sahillerinden yakalanmak suretiyle *B. belone*'nin Karadeniz ve Marmara Denizi popülasyonlarında, boy-ağırlık ve boy-boy ilişkilerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra bu çalışmayla türün Karadeniz ve Marmara Denizi'ndeki popülasyonu için belirlenmesi hedeflenen boy-ağırlık, total boy-standart boy, çatal boy- total boy, çatal boy-standart boy ilişkileri hesaplanarak bu türün gerek yurtiçi gerekse yurtdışında yapılan çalışmalar ile karşılaştırması da hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Araştırma materyalini oluşturan zargana örnekleri, Kocaeli'nin Kandıra ilçesi ve Darıca ilçesi (Şekil 1) balıkçılarından temin edilmiştir. Çalışma materyali olan *B. belone* türüne ait olan toplam 221 (Kandıra; 79 dişi, 29 erkek ve Darıca; 87 dişi, 26 erkek) örnek Ekim-Kasım 2018 tarihleri arasında örneklenmiştir. Örnekler yakalandıktan sonra laboratuvara getirilerek, genel ölçümleri [ağırlık, total boy (TB), çatal boy (ÇB), standart boy (SB)] yapılmıştır. Doğru boy ölçümleri yapılabilmesi için, alt çene üst çeneden daha uzun olduğundan özellikle alt çenenin uç parçasının kırık ya da kopuk olmamasına dikkat edilmiştir (Şekil 1).





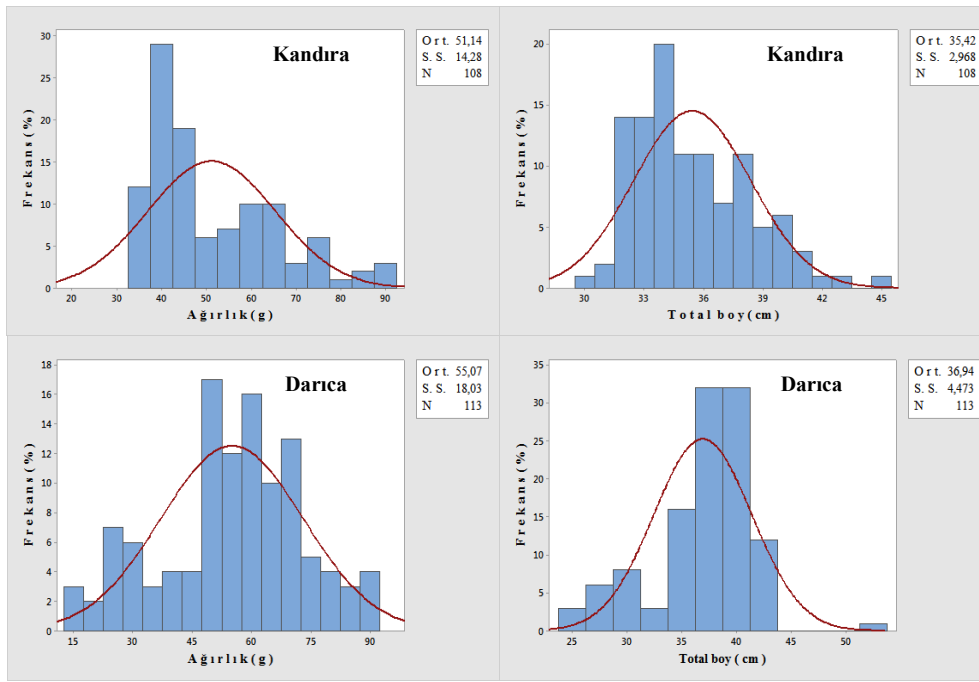
Şekil 1. Araştırmada kullanılan örnekler ve çalışma alanı

Balık örnekleri anüslerinden itibaren göğüslerine kadar bir makasla kesilmiştir. İç organları dışarıya çıkarıldıktan sonra gonadlarından eşey tayini yapılmıştır. Örneklerin eşeyi doğrudan gözlemle, gonatlardaki morfolojik farklılıklar göz önünde bulundurularak tespit edilmiştir. Çalışmamızda boy-ağırlık ilişkilerinin hesaplanmasında $W=aL^b$ (Bagenal ve Tesch, 1978) formülü kullanılmıştır. Bu formülde W = balık ağırlığını (g), L = balık boyunu (cm), a ve b ise ilişki sabitlerini göstermektedir.

Çalışmamızda t-testi kullanılarak boy-ağırlık ilişkisinden elde edilen b değerlerinin 3'ten farklı olup olmadığı test edilmiştir. Bu tür için b değerinin %95 güven aralığı (%95CI) da hesaplanmıştır (Zar, 1999). Total boy-standart boy, total boy-çatal boy, çatal boy-standart boy değerleri arasındaki ilişkiler $y=ax±b$ lineer ilişki denkleminde hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada Karadeniz örnekleri Kocaeli Kandıra'dan (79 ♀, 29 ♂), Marmara Denizi örnekleri Kocaeli Darıca'dan (87 ♀, 26 ♂) olmak üzere toplam 221 adet *B. belone* örneği yakalanmıştır. Çalışılan popülasyonlardaki dişi: erkek oranı 2.7:1 ve 3.3:1 şeklinde tespit edilmiştir. Her iki popülasyon için, t-testi sonucunda, dişi ve erkek bireyler için tüm değerler arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunduğundan ($P>0,05$), hesaplamalar tüm bireyler üzerinden yapılmıştır. Her bir popülasyon için, tüm bireylere ait olan ağırlık-frekans dağılımları ve total boy-frekans dağılımları Şekil 2'de verilmiştir.

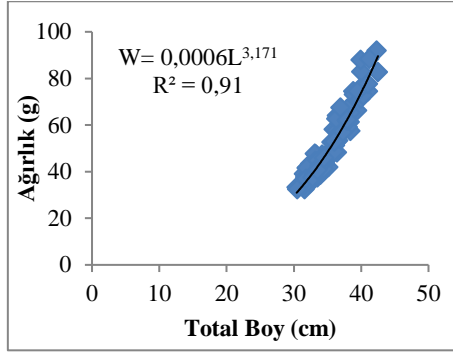


Şekil 2. Karadeniz ve Marmara Denizi populasyonlarında ağırlık-frekans ve Total boy-frekans dağılımları

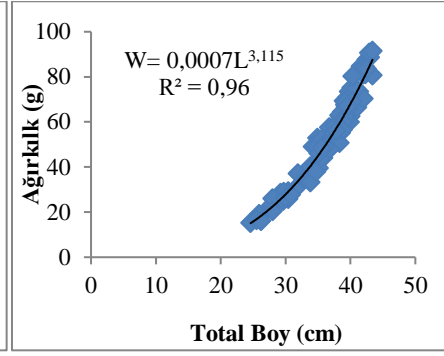
Tablo 1. *B. belone*' nin Boy-Ağırlık İlişkisi Parametreleri

	Boy – Ağırlık İlişki Parametreleri				Total Boy (cm)	Ağırlık (g)
	a	b	b değeri % 95 güven aralığı	R ²	Min.-Maks. (Ort.± S.S.)	Min.-Maks. (Ort.± S.S.)
Kandıra	0,0006	3,171	3,173-3,181	0,91	30,4-44,5 35,331±2,835	32,60-92,00 51,14±14,28
Darıca	0,0007	3,115	3,109-3,117	0,96	27,9-51,6 36,841±4,289	15,40-91,60 55,07±18,03

Kandıra ve Darıca'dan yakalanan balıkların ağırlıkları sırasıyla 32,6-92,0 g ve 15,4-91,6 g aralığında, total boyları 30,4-44,5 cm ve 27,9-51,6 cm aralığında, ortalama total boyları 35,331±2,835 cm ve 36,841±4,289 cm, ortalama ağırlıkları ise 51,14±14,28 g ve 55,07±18,03 (Tablo 1)'dir. *B. belone*' nin Kandıra ve Darıca kıyılarından elde edilen bireylerin total boy-ağırlık ilişkisi sırasıyla $W=0,0006TB^{3,171}$ ($R^2=0,91$), $W=0,0007TB^{3,115}$ ($R^2=0,96$) olarak belirlenmiş ve Şekil 3-4'te sunulmuştur. Boy-ağırlık ilişki denklemindeki "b" değerinin %95'lik güven aralığı sırasıyla 3,173-3,181 ve 3,109-3,117 (Tablo 1) olarak hesaplanmıştır. Her iki populasyonda da boy-ağırlık ilişkisinin "b" değeri, 3'den önemli derecede farklıdır ($P<0,05$) ve türün büyümesinin pozitif allometrik olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Total Boy-Ağırlık İlişkisi
(Karadeniz, Kandıra)



Şekil 4. Total Boy-Ağırlık İlişkisi
(Marmara Denizi, Darıca)

Tüm bireyler için, Karadeniz ve Marmara Denizi popülasyonlarında TB-ÇB, TB-SB ve ÇB-SB ilişki grafikleri, denklemleri ve ilişki katsayıları Şekil 5’de gösterilmiştir. Buna göre ilişkiler denklemleri sırasıyla şu şekilde olmaktadır:

Karadeniz (Kandıra) Popülasyonu

$$TB=1,0236ÇB - 0,2778 \quad (R^2 = 0,99)$$

$$TB=1,0789SB + 0,3777 \quad (R^2 = 0,99)$$

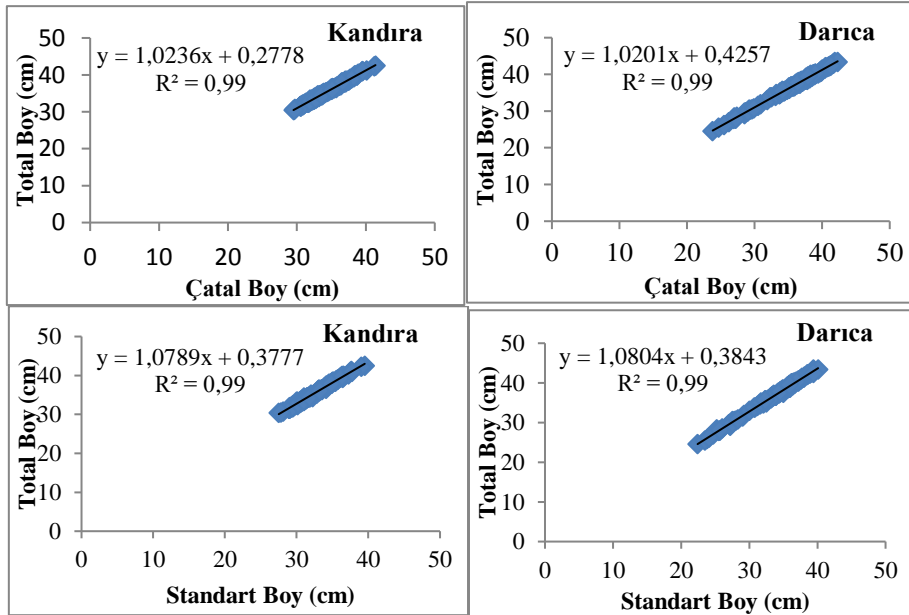
$$ÇB=1,0533SB + 0,1218 \quad (R^2 = 0,99)$$

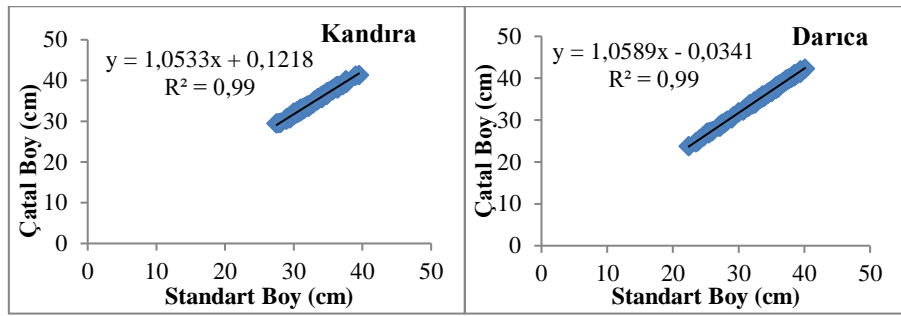
Marmara Denizi (Darıca) Popülasyonu

$$TB=1,0201ÇB - 0,4257 \quad (R^2 = 0,99)$$

$$TB=1,0804SB + 0,3843 \quad (R^2 = 0,99)$$

$$ÇB=1,0589SB - 0,0341 \quad (R^2 = 0,99)$$





Şekil 5. *B. belone*'nin total boy-çatal boy, total boy-standart boy ve çatal boy-standart boy ilişkileri

Balıkların boy ve ağırlıkları arasında doğrusal olmayan ve fonksiyonel bir ilişki bulunmaktadır. Balıklarda 'b' değeri balığın yaşadığı ortamdaki koşullara göre büyüme tipini belirtir. Kemikli balıklarda 'b' değeri 2,5 ve 3,5 arasında değişmektedir. Bu değer 3'e eşit olduğunda izometrik, 3'ün altında olduğunda negatif allometrik ve 3'ün üzerinde ise pozitif allometrik büyümeden bahsedilir (Aydın, 1998). Türün Türkiye'de ve dünyada bazı popülasyonlarında hesaplanan boy-ağırlık ilişki parametreleri Tablo 2'de görülmektedir. Araştırmalarda hesaplanan b değerlerinin 1,933-3,481 arasında değişiklik göstermesinde birçok faktör etkili olabilmektedir. Tablo 2'te görüldüğü gibi araştırmalarda kullanılan balıkların hem sayıları farklı hem de minimum-maksimum boy ve ağırlık dağılımları da farklıdır, bu durum hesaplamalarda önem taşımaktadır. Aynı türde yıllar, farklı habitatlardaki popülasyonlar, cinsiyet dağılımı, mevsimler ve hayat dönemleri arasındaki değişiklik, parazit yerleşmesi, hastalık ve örnekleme anında midenin dolu ya da boş olması gibi faktörler bu parametreyi etkilemektedir (Ricker, 1975). Bununla birlikte balıklarda boy-ağırlık ilişkisi parametrelerinin; gonad gelişimi, beslenme oranı ve yumurtlama periyodu gibi faktörlere göre değiştiği de bilinmektedir (Bagenal ve Tesch, 1978).

Tablo 2. *Belone belone*'nin farklı lokalitelerde belirlenen boy-ağırlık ilişkisi parametreleri

N	Boy	Boy min-maks	Ağırlık min-maks	a	b	R ²	Lokalite	Kaynak		
410	TB	**	**	**	**	0,0003	3,381	0,97	Candarlı Körfezi Küzye Ege	Bilge, (2003)
48	TB	16,4	27,0	**	**	0,0009	3,040	0,85	Ege Denizi, Yunanistan	Koutrakis ve Tsikliras, (2003)
43	TB	25,3	91,6	12,7	802,5	0,0006	3,112	0,98	Güneydoğu Portekiz kıyıları	Borges ve ark., (2003)
347	ÇB*	26,0	54,5	16,51	281,7	0,0003	3,400	0,97	İzmir Körfezi	Uçkun ve ark., (2004)
138	TB	31,5	44,8	28,33	97,80	0,0010	3,010	0,96	Akdeniz, Adriyatik	Sinovic ve ark., (2004)
416	TB	26,0	60,5	16,51	303,6	0,0003	3,365	0,93	İzmir Körfezi	Özaydın ve Taşkavak, (2006)
52	TB	13,4	27,5	**	**	0,0009	3,050	0,88	Güney Hırvatistan, Cetina Halici	Dulcic ve Glamuzina, (2006)

44	TB	12,8	25,5	**	**	0,0008	3,100	0,92	Bosna Hersek, Neretva Halici	
278	ÇB*	23,7	60,3	12,0	277	0,0005	3,245	0,97	Karadeniz, Samsun kıyıları	Polat ve ark., (2009)
5	TB	1,05	8,50	0,52	1,23	0,0058	1,933	0,76	Candarlı Körfezi, Kuzey Ege	Gürkan ve ark., (2010)
10	TB	3,40	12,0	**	**	0,0034	2,282	0,94	Erdek Körfezi	Keskin ve Gaygusuz, (2010)
3393	TB	20,8	75,4	12,21	68,53	**	3,481	0,99	Adriyatik Denizi, Hırvatistan kıyısı	Zorica ve ark., (2013)
44	TB	27,8	54,5	**	**	0,0003	3,395	0,95	Güney Ege	Bilge ve ark., (2014)
105	TB	15,0	31,4	3,45	35,07	0,0008	3,114	0,99	Homa Dalyanı, İzmir Körfez	Acarlı ve ark., (2014)
49	TB	11,8	32,5	0,94	22,80	0,000	3,280	0,96	Gökçeada, KuzeyEge	Altın ve ark., (2015)
50	TB	22,5	65,2	11,4	221,6	**	**	0,65	Ege Denizi	Bal ve ark., (2018)
108	TB	30,4	44,5	32,60	92,00	0,006	3,171	0,91	Karadeniz, Kandıra kıyıları	Bu Çalışma
113	TB	27,9	51,6	15,40	91,60	0,007	3,115	0,96	Marmara Denizi, Darıca kıyıları	Bu Çalışma

*Bu çalışmada çatal boy kullanıldığı belirtilmiştir.

**Belirtilmemiş veri.

4. Sonuç ve Öneriler

Küresel ısınmanın da etkisiyle ekolojik faktörlerdeki değişimler tüm canlıları etkilediği gibi sucul ekosistemlerde yaşayan canlılara da çok farklı etkiler sunmaktadır. Bu nedenle tatlı su yada denizel ekosistemde bulunan hem yerel fauna elemanlarının, hem de lesepsiyen türlerin biyolojilerini (Türker ve ark., 2020; Yedier ve ark., 2020), eğer varsa istilacı türlerin o ekosistemdeki özelliklerini (Bostancı ve ark., 2020), türlerin farklı bölgelerdeki biyolojilerini (Bostancı ve ark., 2017b) belirlemeye yönelik çalışmalara devam edilmelidir. Sürdürülebilir ekosistem yönetimi için doğal stokların devamlı olarak takip edilmesi, balıkçılık biyolojisi yönetimi açısından son derece önemlidir.

Teşekkür

Bu çalışma, "Zargana, *Belone belone* (Linnaeus, 1760)'nin Karadeniz ve Marmara Denizi Popülasyonlarında Otolit Özelliklerinin Belirlenmesi" adlı yüksek lisans tezinin bir kısmı kullanılarak hazırlanmıştır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Acarlı, D., Kara, A., Bayhan, B. 2014. Length-weight relations for 29 fish species from Homa Lagoon, Aegean Sea, Turkey. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 44: 249-257.
- Altın, A., Ayyıldız, H., Kale, S., Alver, C. 2015. Length–weight relationships of 49 fish species from shallow waters of Gökçeada Island, Northern Aegean Sea. *Turkish Journal of Zoology*, 39:1-5.
- Avşar, D. (1998). Balıkçılık biyolojisi ve popülasyon dinamiği. Baki Kitabevi, Adana, 303.
- Bal, H., Türker, D., Zengin, K. 2018. Morphological characteristics of otolith for four fish species in the Edremit Gulf, Aegean Sea, Turkey. *Iranian Journal of Ichthyology*, 5(4): 303-311.
- Bagenal, T. B., Tesch, F. W. 1978. Age and growth. In: Bagenal T (Ed), Methods for assessment of fish production in freshwaters, 3 rd edn. IBP Handbook No. 3, Blackwell Science Publications, Oxford, s. 101-136.
- Bilge, G. 2003. Çandarlı Körfezi'nde (Kuzey Ege Denizi) zargana balığının (*Belone belone* L., 1761) biyolojisi üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, İzmir.
- Bilge, G., Yapıcı, S., Filiz, H., Cerim, H. 2014. Weight–length relations for 103 fish species from the southern Aegean Sea, Turkey. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 44 (3): 263–269.
- Borges, T.C., Olim, S., Erzini, K. 2003. Weight-length relationships for fish species discarded in commercial fisheries of the Algarve (southern Portugal). *Journal of Applied Ichthyology*, 19: 394-396.
- Bostancı, D., Yedier, S., Konaş, S., Kurucu, G., Polat, N. 2017a. Length-weight, length-length relationships and condition factors of some fish species in Yalıköy Stream (Ordu-Turkey). *Aquaculture Studies*, 17, 375-383.
- Bostancı, D., Yedier, S., Konaş, S., Kurucu, G., Polat, N. 2017b. Regional variation of relationship between total length and otolith sizes in the three *Atherina boyeri* Risso, 1810 populations, Turkey. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 34(1), 11-16.
- Bostancı, D., Yedier, S., Polat, N. 2020. *Pseudorasbora parva* (Temminck & Schlegel, 1846): A New Threat to Fish Biodiversity in Ordu Province (Middle Black Sea Region). *Limnofish-Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research* 6(1): 52-58.
- Dulcic, J., Glamuzina, B. 2006. Length–weight relationships for selected fish species from three eastern Adriatic estuarine systems (Croatia). *Journal of Applied Ichthyology*, 22(4), 254-256.
- Gürkan, Ş., Bayhan, B., Akcınar, S. C., Taskavak, E. 2010. Length-weight relationship of fish from shallow waters of Candarli Bay (North Aegean Sea, Turkey). *Pakistan Journal of Zoology*, 42(4):495-498.
- İlhan, A., İlhan, D., Hammed, R. O. 2020. Comparisons of morphometric characteristics and length-weight relationship of european eel (*Anguilla anguilla* L., 1758) in Turkish inland waters. *Egyptian Journal of Zoology*, Vol. 74: 13-21.
- Karachle, P. K., Başusta, A., Başusta, N., Bostancı, D., Buz, K., Girgin, H., Chater, I., Kokokiris, L., Konaş, S., Ktari, M. H., Maravelias, C. T., Minos, G., Özer, E. I., Romdhani, A., Tiralongo, F., Tibullo, D., Tserpes, G., Vasilakopoulos, P. 2015. New fisheries-related data from the Mediterranean Sea (April, 2015). *Mediterranean Marine Science*, 16, 285-293.
- Keskin, Ç., Gaygusuz, Ö. 2010. Length-weight relationships of fishes in shallow waters of Erdek Bay (Sea of Marmara, Turkey). *European Journal of Biology*, 69(2), 87-94.
- Özaydın, O., Taşkavak, E. 2006. Length-weight relationships for 47 fish species from İzmir Bay (Eastern Aegean Sea, Turkey). *Acta Adriatica*, 47(2): 211-216.

- Petrakis, G., Stergiou, K. I. 1995. Weight-length relationships for 33 fish species in Greek waters. *Fisheries Research*, 21, 465-469.
- Polat, N., İnceismail, Y., Yılmaz, S., Bostancı, D. 2009. Karadeniz (Samsun)'da yaşayan zargana (*Belone belone* L., 1761)'da yaş tayini, yaş-boy ve boy-ağırlık ilişkileri. *Journal of Fisheries Sciences*, 3(3): 187-198.
- Ricker, W. A. 1975. Computation and interpretation of biological statistics of fish populations. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, s. 191-382.
- Saygın, S., Özpiçak, M., Aydın, A., Hançer, E., Yılmaz, S., Polat, N. 2018. Length-weight and length-length relationships of the European bitterling, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782) inhabiting inland waters of Samsun Province. *Journal of Balikesir University Institute of Science and Technology*, 20(2), 201-210.
- Sinovic, G., Franicevic, M., Zorica, B., Cikes-Kes, V. 2004. Length-weight and length-length relationships for 10 pelagic fish species from the adriatic sea (Croatia), *Journal of Applied Ichthyology*, 20: 156-158.
- Slastenenko, E. 1955-1956. Karadeniz havzası balıkları [Karadeniz havzasının balıkları]. Et ve Balık Kurumu Yayınları, İstanbul, 711.
- Tsagarakis, K., Başusta, A., Başusta, N., Biandolino, F., Bostancı, D., Buz, K., Djodjo, Z., Dulcie, J., Gökoğlu, M., Gücü, A. C., Machias, A., Maravelias, C. D., Özvarol, Y., Polat, N., Prato, E., Vasilakopoulos, P., Yedier, S. 2015. Length-weight and length-length relationships of three *Alburnus* species from different inland waters in Turkey. Collective Article B, In: New Fisheries-related data from the Mediterranean Sea. *Mediterranean Marine Science*, 16(3), 703-713.
- Türker, D., Bal, H. 2018. Length-weight relationships of 13 fish species from the western Black Sea (Zonguldak-Amasra), Turkey. *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, 24(2), 115-127.
- Türker, D., Zengin, K., Bal, H. 2020. Length-weight relationships of 11 lessepsian migrant fish species caught from Antalya Bay (Turkey). *Acta Aquatica Turcica*, 16(2), 301-304.
- Uçkun, S., Akalin, E., Toğulga, M. 2004. Some biological characteristics of the garfish (*Belone belone* L., 1761) in İzmir Bay, Aegean Sea. *Journal of Applied Ichthyology*, 20, 413-416.
- Yedier, S., Konaş, S., Bostancı, D. 2019. Marmara Denizi'nde yaşayan *Pagellus acarne* (Risso, 1827)'nin kondisyon faktörü, boy-boy ve boy-ağırlık ilişkileri. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 4(2), 82-88.
- Yedier, S., Konaş, S., Bostancı, D. 2020. Length-length and length-weight relationships of lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay, Turkey (Eastern Mediterranean). *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 616-623.
- Yedier, S., Bostancı, D., Polat, N. 2021. The length-length, length-weight relationship and condition factor of *Oxynoemacheilus angorae* (Steindachner, 1897) from Perşembe Plateau Meandering Streams in Ordu-Turkey (Middle Black Sea Region). *In Press*.
- Yılmaz, S., Polat, N., Yazıcıoğlu, O. 2010. Samsun ili iç sularında yaşayan sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758)'ın boy-ağırlık ve boy-boy ilişkileri. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 1, 39-47.
- Yılmaz, S., Yazıcıoğlu, O., Yazıcı, R., Polat, N. 2015. Age, growth and reproductive period of white bream, *Blicca bjoerkna* (L., 1758) in Lake Ladik, Turkey. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, 1(1), 9-18
- Zar, J. H. 1999. Biostatistical analysis, 4th edn. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, s 663.
- Zorica, B., Kec, V. C. 2013. Age, growth and mortality of the garfish, *Belone belone* (L. 1761) in the Adriatic Sea. *Journal Marine Biological Association*, 93(2), 365-372.

Pseudo-Hiperbolik Telegraf Kısmi Diferansiyel Denklemnin Modifiye Çift Laplace Metodu ile Çözümü

Mahmut MODANLI^{1*}, Fatma ŞİMŞEK²

Öz

Bu çalışmada, başlangıç değer koşullarına bağlı pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denklemi incelendi. Bu problemin tam çözümü için modifiye çift Laplace metodu verildi. Bu metod örnek problemlere uygulanarak tam çözüm elde edildi. Elde edilen bu çözüm simülasyonlarla gösterildi. Böylece modifiye çift Laplace metodunun bu problemin çözümü için elverişli ve uygun olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Başlangıç değer problemi, Tam çözüm, Modifiye çift Laplace metodu, Pseudo-hiperbolik telegraf denklemi, Simülasyon.

The Solution of Pseudo-hyperbolic Telegraph Partial Differential Equation by Modified Double Laplace Method

Abstract

In this study, the pseudo-hyperbolic telegraph partial differential equation depend on initial value conditions are investigated. For the exact solution of this equation, Modified double Laplace method is presented. This method is applied to the sample problem to obtain exact solution. The obtained this solution is showed by simulation. Thus, it was seen that the modified double Laplace method is convenient and suitable for the solution of this problem.

Keywords: Initial value problem, Exact solution, Modifiye double Laplace method, Pseudo-hyperbolic telegraph equation, Simulation.

¹Harran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Şanlıurfa, Türkiye, mmodanli@harran.edu.tr

²Harran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Şanlıurfa, Türkiye, fatma.simsek.2994@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-7743-3512>

²<https://orcid.org/0000-0002-0573-2820>

1. Giriş

Kesirli diferansiyel denklemler fizik, finans, mühendislik, ve sismoloji gibi bilim dallarında pek çok uygulamalara sahiptir. Bu diferansiyel denklemler zaman ve uzay değişkenlerine göre çözülebilir. Kesirli diferansiyel denklemlerin nümerik çözümleri için farklı metotlar vardır. Bu metotlar; sonlu fark metotları, Cubic B-spline kolokasyon metodu, Sinc-kolokasyon metodu, theta metodu, Laplace transform kolokasyon metodu, Fibonacci Polinomları yaklaşım metodu, sumudu metodu gibi metotlardır. Pseudo-Hiperbolik denklemler de tıp, havacılık, matematik, fizik, mühendislik gibi birçok alanda kullanılmıştır. Çubukların boylamasına titreşimi, genel olarak matematiksel fizikte, çubuğun nispeten ince ve uzun olduğu varsayılarak dalga denklemi ile tanımlanan klasik olarak kabul edilir. Nispeten kalın bir çubuğun (kirişin) yanal hareketinin etkisi, daha genel teorileri formüle etmek için incelenmiştir. Bu modellerin matematiksel formu, hareket denkleminin yüksek dereceli türevlerinden oluşur. Bu modeller Rayleigh, Bishop, Mindlin ve Herrmann gibi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Telegraf denkleminin yaklaşık çözümünü hesaplamak için koşulsuz kararlı paralel fark şemasını metodu geliştirildi (Borhanifar ve Abazari, 2009). İkinci mertebeden tek boyutlu doğrusal hiperbolik denklemin çözümü için sayısal bir teknik verildi (Lakestani ve Saray, 2010). (Latifizadeh, 2013) de, telegraf denkleminin sayısal çözümü için Sinc-collocation metodunu yaklaşık olarak uygulandı. Telegraf denkleminin sayısal çözümlerine yaklaşmak için Cubic B-spline Collocation Metodu kullanıldı (Arora ve Singh, 2020). Telegraf denklemlerinin yaklaşık çözümü için Fibonacci Polinomları yaklaşımı çalışıldı (Kurt ve Yalçınbaş, 2016). Sonlu fark metodu kullanılarak telegraf denklemin nümerik çözümü elde edildi (Modanlı, ve Akgül, 2017; Ozbağ ve Modanlı 2021; Modanlı ve ark., 2022). Pseudo-hiperbolik denklemlerin yaklaşık çözümü için kuvvet serisi çözüm metodu çalışıldı (Modanlı ve ark., 2022).

Pseudo-parabolik denklemin tam çözümü modifiye çift Laplace metodu kullanılarak bulundu (Gadain, 2018). Çift Laplace decomposition metot yardımıyla pseudo-hiperbolik denklemin yaklaşık çözümü verildi (Eltayeb ve ark., 2017).

Bu çalışmada pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denklemini

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial t^2} + \frac{\partial u(t,x)}{\partial t} + u(t,x) = \beta \frac{\partial^3 u(t,x)}{\partial x^2 \partial t} + \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial x^2} + f(t,x), \\ 0 \leq x \leq L, 0 \leq t \leq T \\ u(0,x) = \varphi(x), \quad u_t(0,x) = \psi(x) \end{cases} \quad (1)$$

ele alacağız. Bu denklemin başlangıç değer koşullarına bağlı tam çözümünü modifiye çift Laplace metodunu kullanarak elde edeceğiz. Burada $\beta > 0$, $f(t, x)$, $\varphi(x)$, $\psi(x)$ bilinen fonksiyonlar ve $u(t, x)$ bilinmeyen fonksiyondur.

Laplace dönüşüm metodu, Fourier serisi dönüşüm metodu ve diğer bazı metotlar kısmi diferansiyel denklemlerin tam çözümünü bulmak için uygun metotlar olmakla beraber $\frac{\partial^3 u(t, x)}{\partial x^2 \partial t}$ gibi karışık türevler içeren denklemlere uygulanamamaktadır. Bu denklemlere uygulanabilmesi için daha fazla başlangıç değer koşuluna ihtiyaç vardır. Modifiye çift Laplace metodu bu tür problemlerin tam çözümünü bulmak için bazen iyi bir yöntem olabilir.

2. Modifiye Çift Laplace Ayırıştırma Yöntemi

Bu bölümde pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denkleminin çözümünü bulmak için modifiye çift Laplace ayırıştırma yöntemini kullanacağız.

Bunun için

$$L_t L_x [f(t, x)] = F(s, p), L_t L_x [\varphi(x)] = G(p) \quad (2)$$

olduğunu kabul edelim. Buradan

$$L_t L_x \left[\frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial t^2} \right] = s^2 u(s, p) - s u(0, p) - u_t(0, p) \quad (3)$$

yazılabilir. (1) denkleminin her iki tarafının çift Laplace dönüşümü alınıp (2) ve (3) formülleri kullanılırsa,

$$u(s, p) = \frac{1}{s^2} L_t L_x \left[\beta \frac{\partial^3 u(t, x)}{\partial x^2 \partial t} + \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} - \frac{\partial u(t, x)}{\partial t} - u(t, x) \right] + \frac{1}{s^2} L_t L_x [f(t, x)] + \frac{1}{s} u(0, p) + \frac{1}{s^2} u_t(0, p) \quad (4)$$

elde edilir. (4) formülünde başlangıç değerleri yerine yazılırsa,

$$u(s, p) = \frac{1}{s^2} L_t L_x \left[\beta \frac{\partial^3 u(t, x)}{\partial x^2 \partial t} + \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} - \frac{\partial u(t, x)}{\partial t} - u(t, x) \right] + \frac{1}{s^2} F(s, p) + \frac{1}{s} G(p) + \frac{1}{s^2} u_t(0, p) \quad (5)$$

bulunur. (1) probleminin çözümü için

$$u(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(t, x) \quad (6)$$

formülünü kullanalım. (6) formülü (1) denkleminde yazılırsa

$$\begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} u_n(t, x) = \varphi(x) + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} F(s, p) \right] + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left[\beta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n=0}^{\infty} u_n(t, x) \right] \right. \\ \left. + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{n=0}^{\infty} u_n(t, x) - \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n=0}^{\infty} u_n(t, x) - \sum_{n=0}^{\infty} u_n(t, x) \right] + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} u_t(0, p) \right] \end{cases} \quad (7)$$

yazılır. Özel olarak

$$u_0 = \varphi(x) + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} F(s, p) \right] + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} u_t(0, p) \right] \quad (8)$$

alınırsa geriye kalan terimler

$$u_{n+1}(t, x) = L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left[\beta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial t} u_n(t, x) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_n(t, x) - \frac{\partial}{\partial t} u_n(t, x) - u_n(t, x) \right] \quad (9)$$

şeklinde olur. Burada $L_s^{-1} L_p^{-1}$ terimine sırasıyla s ve p değerlerinin çift katlı ters Laplace dönüşümü denir. Bu (8) ve (9) formüllerine modifiye çift Laplace ayırışma yöntemi denir.

Şimdi pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denklemlerin çözümü için çift Laplace ayırışma yöntemi kullanarak aşağıdaki problemin tam çözümünü bulalım.

3. Modifiye çift Laplace Ayırışma Metodunun Uygulaması

Bu bölümde, bir örnek problem üzerinde pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denklemin tam çözümünü bulmaya çalışacağız.

Örnek 1 Modifiye çift Laplace ayırışma metodunu kullanarak pseudo-hiperbolik telegraf denklemini

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial t^2} + \frac{\partial u(t, x)}{\partial t} + u(t, x) = \frac{2}{3} \frac{\partial^3 u(t, x)}{\partial x^2 \partial t} + \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} + \frac{4}{3} e^{-t} \sin x \\ u(0, x) = \sin x, \quad u_t(0, x) = -\sin x \end{cases} \quad (10)$$

çözelim.

Bu problemin çözümü için modifiye çift Laplace ayırışma yöntemini kullanalım. Bunun için (10) formülünün çift Laplace dönüşümü alınır,

$$L_t L_x [f(t, x)] = L_t L_x \left[\frac{4}{3} e^{-t} \sin x \right] = \left(\frac{4}{3} \frac{1}{s+1} \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right)$$

elde edilir. (2) formülünden $\varphi(x) = \sin x$ dır. (8) formülü kullanılırsa,

$$\begin{aligned} u_0 &= \sin x + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} \left(\frac{4}{3} \frac{1}{s+1} \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right] + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} (-\sin x) \right] \\ &= \sin x + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\left(\frac{4}{3} \frac{1}{s^2(s+1)} \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right] + L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} (-\sin x) \right] \\ &= \sin x + \left(\frac{4}{3} (t-1 + e^{-t}) \right) \sin x - t \sin x \\ &= \left(1 + \frac{4}{3} (t-1 + e^{-t}) - t \right) \sin x = \left(\frac{4}{3} e^{-t} + \frac{1}{3} t - \frac{1}{3} \right) \sin x \end{aligned}$$

elde edilir. (9) formülü kullanılırsa,

$$u_1 = L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left[\frac{2}{3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial t} (u_0(t, x)) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (u_0(t, x)) - \frac{\partial}{\partial t} (u_0(t, x)) - (u_0(t, x)) \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2}L_tL_x \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{1}{3} - \frac{4}{3}e^{-t} \right) \sin x \right] + \left(-\left(\frac{4}{3}e^{-t} + \frac{1}{3}t - \frac{1}{3} \right) \sin x \right) - \left(\frac{1}{3} - \frac{4}{3}e^{-t} \right) \sin x \right. \\
 &\quad \left. - \left(\left(\frac{4}{3}e^{-t} + \frac{1}{3}t - \frac{1}{3} \right) \sin x \right) \right] \\
 &= -L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2}L_tL_x \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{3} - \frac{4}{3}e^{-t} \right) \sin x \right] + \left(\left(\frac{4}{3}e^{-t} + \frac{1}{3}t - \frac{1}{3} \right) \sin x \right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{4}{3}e^{-t} \right) \sin x \right. \\
 &\quad \left. + \left(\left(\frac{4}{3}e^{-t} + \frac{1}{3}t - \frac{1}{3} \right) \sin x \right) \right] \\
 &= -L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2}L_tL_x \left[\left(\frac{4}{9}e^{-t} + \frac{2}{3}t - \frac{1}{9} \right) \sin x \right] \right] \\
 &= -L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} \left(\frac{2}{3} \frac{1}{s^2} + \frac{4}{9} \frac{1}{s+1} - \frac{1}{9} \frac{1}{s} \right) \frac{1}{p^2+1} \right] \\
 &= -L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\left(\frac{2}{3} \frac{1}{s^4} + \frac{4}{9} \frac{1}{s^2(s+1)} - \frac{1}{9} \frac{1}{s^3} \right) \frac{1}{p^2+1} \right]
 \end{aligned}$$

bulunur. Son denklemin ters Laplace dönüşümü alınır

$$u_1 = - \left[\left(\frac{1}{9}t^3 + \frac{4}{9}(t-1+e^{-t}) - \frac{1}{18}t^2 \right) \sin x \right]$$

olarak yazılır. Aynı yöntemle (9) formülü kullanılırsa,

$$\begin{aligned}
 u_2(t, x) &= L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2}L_tL_x \left[\frac{2}{3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial t} (u_1(t, x)) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (u_1(t, x)) - \frac{\partial}{\partial t} (u_1(t, x)) - (u_1(t, x)) \right] \\
 &= L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2}L_tL_x \left[\frac{2}{3} \left(\frac{3}{9}t^2 + \frac{4}{9}(1-e^{-t}) - \frac{1}{9}t \right) \sin x \right] + \left[\left(\frac{1}{9}t^3 + \frac{4}{9}(t-1+e^{-t}) - \frac{1}{18}t^2 \right) \sin x \right] \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{3}{9}t^2 + \frac{4}{9}(1-e^{-t}) - \frac{1}{9}t \right) \sin x + \left[\left(\frac{1}{9}t^3 + \frac{4}{9}(t-1+e^{-t}) - \frac{1}{18}t^2 \right) \sin x \right] \right] \\
 &= L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2}L_tL_x \left(\frac{2}{3} \left(\frac{3}{9}t^2 + \frac{4}{9}(1-e^{-t}) - \frac{1}{9}t \right) + \left(\frac{1}{9}t^3 + \frac{4}{9}(t-1+e^{-t}) - \frac{1}{18}t^2 \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{3}{9}t^2 + \frac{4}{9}(1-e^{-t}) - \frac{1}{9}t \right) + \left(\frac{1}{9}t^3 + \frac{4}{9}(t-1+e^{-t}) - \frac{1}{18}t^2 \right) \right) \sin x \right] \\
 &= L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} \left(\left(\frac{2}{3} \left(\frac{3}{18} \frac{2}{s^3} + \frac{4}{9} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s+1} \right) - \frac{1}{9} \frac{1}{s^2} \right) + \left(\frac{1}{54} \frac{6}{s^4} + \frac{4}{9} \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{s} + \frac{1}{s+1} \right) - \frac{1}{36} \frac{2}{s^3} \right) \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{3}{18} \frac{2}{s^3} + \frac{4}{9} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s+1} \right) - \frac{1}{9} \frac{1}{s^2} \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{1}{54} \frac{6}{s^4} + \frac{4}{9} \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{s} + \frac{1}{s+1} \right) - \frac{1}{36} \frac{2}{s^3} \right) \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right) \right] \\
 &= L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} \left(\frac{2}{9} \frac{1}{s^4} + \frac{4}{9} \frac{1}{s^3} + \frac{19}{27} \frac{1}{s^2} - \frac{4}{27} \frac{1}{s} + \frac{4}{27} \frac{1}{s+1} \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\left(\frac{2}{9} \frac{1}{s^6} + \frac{4}{9} \frac{1}{s^5} + \frac{19}{27} \frac{1}{s^4} - \frac{4}{27} \frac{1}{s^3} + \frac{4}{27} \frac{1}{s^2(s+1)} \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right] \\
 &= \left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \sin x
 \end{aligned}$$

olarak bulunur. Benzer şekilde devam edilip (9) formülü kullanılırsa,

$$\begin{aligned}
 u_3(t, x) &= L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left[\frac{2}{3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial t} (u_2(t, x)) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (u_2(t, x)) - \frac{\partial}{\partial t} (u_2(t, x)) - (u_2(t, x)) \right] \\
 &= L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{5}{540} t^4 + \frac{4}{54} t^3 + \frac{19.3}{162} t^2 - \frac{4}{27} t + \frac{4}{27} - \frac{4}{27} e^{-t} \right) \sin x \right] \right. \\
 &\quad + \left[\left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) (-\sin x) \right] \\
 &\quad - \left(\frac{5}{540} t^4 + \frac{4}{54} t^3 + \frac{19.3}{162} t^2 - \frac{4}{27} t + \frac{4}{27} - \frac{4}{27} e^{-t} \right) \sin x \\
 &\quad \left. - \left[\left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \sin x \right] \right] \\
 &= L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left(-\frac{2}{3} \left(\frac{5}{540} t^4 + \frac{4}{54} t^3 + \frac{19.3}{162} t^2 - \frac{4}{27} t + \frac{4}{27} - \frac{4}{27} e^{-t} \right) \right. \right. \\
 &\quad - \left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \\
 &\quad - \left(\frac{5}{540} t^4 + \frac{4}{54} t^3 + \frac{19.3}{162} t^2 - \frac{4}{27} t + \frac{4}{27} - \frac{4}{27} e^{-t} \right) \\
 &\quad \left. \left. - \left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \sin x \right) \right] \\
 &= -L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left(\frac{2}{3} \left(\frac{5}{540} t^4 + \frac{4}{54} t^3 + \frac{19.3}{162} t^2 - \frac{4}{27} t + \frac{4}{27} - \frac{4}{27} e^{-t} \right) \right. \right. \\
 &\quad + \left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \\
 &\quad + \left(\frac{5}{540} t^4 + \frac{4}{54} t^3 + \frac{19.3}{162} t^2 - \frac{4}{27} t + \frac{4}{27} - \frac{4}{27} e^{-t} \right) \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{1}{540} t^5 + \frac{1}{54} t^4 + \frac{19}{162} t^3 - \frac{2}{27} t^2 + \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \sin x \right) \right] \\
 &= -L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} L_t L_x \left(\left(\frac{1}{270} t^5 + \frac{17}{324} t^4 + \frac{29}{81} t^3 + \frac{71}{162} t^2 - \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \sin x \right) \right] \\
 &= -L_s^{-1} L_p^{-1} \left[\frac{1}{s^2} \left(\frac{4}{9} \frac{1}{s^6} + \frac{34}{27} \frac{1}{s^5} + \frac{58}{27} \frac{1}{s^4} + \frac{71}{81} \frac{1}{s^3} - \frac{4}{27} \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{s} + \frac{1}{s+1} \right) \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right]
 \end{aligned}$$

$$= -L_s^{-1}L_p^{-1} \left[\left(\frac{4}{9} \frac{1}{s^8} + \frac{34}{27} \frac{1}{s^7} + \frac{58}{27} \frac{1}{s^6} + \frac{71}{81} \frac{1}{s^5} - \frac{4}{27} \left(\frac{1}{s^4} - \frac{1}{s^3} + \frac{1}{s^2(s+1)} \right) \right) \left(\frac{1}{p^2+1} \right) \right]$$

$$= - \left(\frac{1}{11340} t^7 + \frac{17}{9720} t^6 + \frac{29}{1620} t^5 + \frac{71}{1944} t^4 - \frac{2}{81} t^3 + \frac{2}{27} t^2 - \frac{4}{27} (t-1+e^{-t}) \right) \sin x$$

olarak bulunur. Benzer şekilde devam edilip gerekli düzenlemeler yapılırsa,

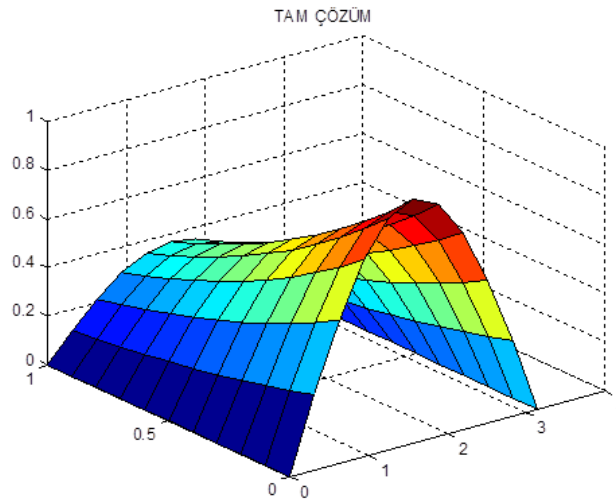
$$u_n(t, x) = \left[\left(1 - t + \frac{t^2}{2!} - \dots + (-1)^n \frac{t^n}{n!} - \dots \right) - \frac{8}{27} \left(1 - t + \frac{t^2}{2!} - \dots + (-1)^n \frac{t^n}{n!} - \dots \right) \right] \sin x$$

$$+ \frac{8}{27} e^{-t} \sin x$$

bulunur. $n \rightarrow \infty$ için limit alınırsa,

$$u(t, x) = \left(e^{-t} - \frac{8}{27} e^{-t} + \frac{8}{27} e^{-t} \right) \sin x = e^{-t} \sin x$$

elde edilir ki bu da (10) denkleminin tam çözümüdür. Bu çözümün simülasyonu aşağıda verilmiştir. Bu eğri $0 \leq x \leq \pi$ ile $0 \leq t \leq 1$ aralığında $u(t, x) = e^{-t} \sin x$ tam çözümü için Matlab programı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 1. $u(t, x) = e^{-t} \sin x$ fonksiyonunun grafiğinin verir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denklemini ele alındı. Bu denklem ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelendi. Bu denklemin başlangıç değer koşullarına bağlı çözümü modifiye çift Laplace metodu ile verildi. Modifiye çift Laplace metodunun elde edilişi açıklandı. Bu metot kullanılarak pseudo-hiperbolik telegraf kısmi diferansiyel denklemin tam

çözümü bir örnek problem ile gösterildi. Problem için elde edilen çözüm tam çözüme eşit olduğundan metodun uygun ve elverişli olduğu görüldü. Bu örnek problemin tam çözümünün simülasyonu Matlab programı yardımıyla gösterildi.

Yazarların Katkısı

Bu makale, birinci yazarın danışmanlığında bulunan ikinci yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Borhanifar, A. ve Abazari, R., (2009). An unconditionally stable parallel difference scheme for telegraph equation. *Mathematical Problems in Engineering*, 2009.
- Lakestani, M. ve Saray, B. N., (2010). Numerical solution of telegraph equation using interpolating scaling functions. *Computers & Mathematics with Applications*, 60(7), 1964-1972.
- Latifizadeh, H., (2013). The sinc-collocation method for solving the telegraph equation. *J. Comput. Inform*, 1, 13-17.
- Arora, R., Singh, S., Singh, S., (2020). Numerical solution of second-order two-dimensional hyperbolic equation by bi-cubic B-spline collocation method. *Mathematical Sciences*, 14, 201-213.
- Arora, R. ve Singh, S., (2020). Numerical solution of second-order two-dimensional hyperbolic equation by bi-cubic B-spline collocation method. *Mathematical Sciences*, 14, 201-213.
- Kurt Bahşı, A. ve Yalçınbaş, S., (2016). A new algorithm for the numerical solution of telegraph equations by using Fibonacci polynomials. *Mathematical and Computational Applications*, 21(2), 15.
- Modanli, M. ve Akgül, A., (2017). Numerical solution of fractional telegraph differential equations by theta-method. *The European Physical Journal Special Topics*, 226(16), 3693-3703.
- Ozbag, F. ve Modanli, M. (2021). On the stability estimates and numerical solution of fractional order telegraph integro-differential equation. *Physica Scripta*, 96(9), 094008.
- Modanli, M., Ozbag, F. ve Akgül, A. (2022). Finite difference method for the fractional order pseudo telegraph integro-differential equation. *Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics*, 21(1), 41-54.
- Modanli, M., Abdulazeez, S. T. ve Husien, A. M., (2021). A residual power series method for solving pseudo hyperbolic partial differential equations with nonlocal conditions. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 37(3), 2235-2243.
- Gadain, H. E. (2018). Solving coupled pseudo-parabolic equation using a modified double Laplace decomposition method. *Acta Mathematica Scientia*, 38(1), 333-346.
- Eltayeb, H., Mesloub, S. ve Kılıçman, A., (2017). Application of double Laplace decomposition method to solve a singular one-dimensional pseudohyperbolic equation. *Advances in Mechanical Engineering*, 9(8), 1687814017716638.

Fındık Kabuğunun Torrefaksiyon ve Yanma davranışının İncelenmesi

Bedriye AYDEMİR¹, Melek YILGIN^{2*}

Öz

Torrefaksiyon, günümüzün güç sistemlerine dahil edilebilecek kömür benzeri katılar elde etmek için umut verici bir tekniktir. Bu çalışmada, fındık kabuğunun tel örgü sepetli dikey bir fırın ve gerekli ekipmanlar kullanılarak torrefaksiyonu ve yanma davranışı incelenmiştir. Torrefaksiyon deneyleri, sepet içinde azot akışı altında ve sırasıyla hafif, orta ve şiddetli koşullara karşılık gelen 200, 240 ve 280 °C sıcaklıklarda poli-parçacık yatağı olarak yapılmıştır. Bununla birlikte, yanma deneyleri, 550, 650 ve 750 °C sıcaklıklarda doğal konveksiyon hava akımı altında yanan tek bir ham veya torrefiye peletin kütlesi kaydedilerek gerçekleştirilmiştir. Katı ürün veriminin torrefaksiyon sıcaklığı ile azaldığı, katı ürünün sabit karbon ve üst ısı değerinin (ÜİD) arttığı görüldü. Torrefiye kabukların uçucu tutuşma süreleri nem içeriklerinden etkilenmiştir. Bu etki, peletlerin daha hızlı ısıtılması nedeniyle artan sıcaklıklarla azaldı. Torrefiye peletlerin karbon yanma hızları genellikle ham peletlerinkinden daha düşüktü ve yanma sıcaklığının yanı sıra torrefaksiyon şiddeti ile azaldı.

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu, Torrefaksiyon, Yakma, Sabit yatak

Investigation of Torrefaction and Combustion Behavior of Hazelnut Shell

Abstract

Torrefaction is a promising technique to obtain coal-like solids which can be incorporated into today's power systems. In this study, torrefaction of hazelnut shell and their combustion behaviour were investigated using a vertical furnace with a wire mesh basket and necessary equipments. Torrefaction experiments were made as a poly-particles bed in the basket under nitrogen flow and at 200, 240 and 280 °C temperatures corresponding to light, mild and severe conditions, respectively. It was observed that the solid product yield decreased with the torrefaction temperature and the fixed carbon and HHV of the solid product increased. Combustion experiments, however, were carried out by recording mass of single raw or torrefied burning pellet under natural convection airflow at 550, 650 and 750 °C temperatures. Volatiles ignition times of torrefied shells were affected by their moisture contents. This effect lessened with increasing temperatures due to faster heating of pellets. Torrefied pellets of carbon combustion rates were generally lower than those of raw pellets and decreased with combustion temperature as well as torrefaction severity.

Keywords: Hazelnut Shell, Torrefaction, Combustion, Fixed bed

¹Firat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye, bedriyehosbh@gmail.com

²Firat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye, myilgin@firat.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-5592-2585>

²<https://orcid.org/0000-0002-4177-8025>

1. Giriş

Dünya şu anda fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak ve sürdürülebilir bir yenilenebilir enerji sağlamak için zorluklarla karşı karşıyadır. Fosil yakıtların elektrik üretiminde kullanımı nedeniyle ortaya çıkan çevresel sorunlar ve rezervlerindeki azalma güneş, rüzgâr ve biyokütle gibi alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını arttırmıştır (Agbor ve ark., 2014; Rokni ve ark., 2018). Çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, karbonu nötr olarak kabul edildiğinden giderek daha fazla kullanılmaktadır (Arias ve ark., 2008). Herhangi bir hidrokarbon genellikle azot, oksijen, hidrojen ve karbon bir araya gelerek oluşur. Oluşan bu hidrokarbon biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Biyokütlerde kükürt daha az oranda bulunur. Bazı biyokütle türleri içerisinde inorganik madde miktarı yumuşak odunda %1'den otuz ve tarımsal atıklarda %15'e kadar değişmektedir. Biyokütle kaynakları arasında atık kâğıtlar, küspe, odun artıkları, tarım ve sanayi kalıntıları, odunsu ve otsu türler, belediye katı atıkları, talaş, çim, gıda işleme artıkları, hayvan atıkları, su bitkileri ve algler gibi çeşitli doğal ve türevli malzemeler sayılabilir (Yaman, 2004).

Biyokütle, gazlaştırma, piroliz, anaerobik parçalama, fermantasyon ve transesterifikasyon gibi çeşitli yöntemlerle gaz veya sıvı yakıtlara dönüştürülebilir. Aynı zamanda doğrudan ısı ve güç üretimi için katı bir yakıt olarak da kullanılabilir. Bununla birlikte, biyokütle yüksek nem içeriği, düşük kalori değeri, higroskopik yapısı ve düşük yağın yoğunluğunun yanı sıra toplama, öğütme, depolama ve nakliye konularında zorluklara neden olur. Bu nedenlerle, biyokütle genellikle santrallerde tek başına kullanılmak yerine kömür ile birlikte kullanılır (Sami ve ark., 2001). Biyokütlenin dezavantajlarını gidermek için geçmişte birtakım ön işlemler uygulanmıştır. Bu yöntemler içerisinde katı yakıt üretiminde torrefaksiyon ve peletleme en fazla dikkat çeken yöntemlerdir. Torrefaksiyon ve peletleme işlemleri biyokütlenin endüstriyel uygulamalarda kullanımı için sayısız avantajlar sağlamaktadır (Chen ve ark., 2015a).

Torrefaksiyon işlemi, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli pozitif değişimleri sağlayan bir ön işlemdir. Bu işlem inert ortamda ve düşük ısıtma hızında 200 °C- 300 °C gibi dar bir sıcaklık alanında yürütülen ve başlıca katı ürün elde etmek için uygulanan bir ön işlemdir (Uslu ve ark., 2008; Chen ve Kuo, 2010; Basu ve ark., 2014). Torrefaksiyon işlemi sırasında biyokütlerdeki hemiselülozun büyük bir kısmı selülozun ise belirli bir kısmı parçalanır (Rousset ve ark., 2012). Torrefaksiyon işlemi süresince biyokütlerde dehidratasyon, deoksijenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Biyokütlenin lignoselülozik yapısındaki bu parçalanma onun öğütülebilirliği, reaktivitesi ve daha üniform bir yapı kazanmasını sağlar (Chen ve ark., 2012). Aynı zamanda O/C ve H/C oranının azalması nedeni ile enerji yoğunluğu artmakta ve bu işlem ile biyokütle daha az hidrofolik hale gelmektedir (Dudyński ve ark., 2015). Ayrıca

torrefaksiyon işlemi ile biyokütlerde daha az uçucu madde kaldığından dolayı yanma sırasında daha az duman salınabilir ve nem içeriği azaldığından dolayı daha kolay tutuşabilir (Ren ve ark., 2017). Biyokütlerin torrefaksiyonu ile elde edilen torrefiye biyokütle yanma işlemlerinin yanı sıra diğer ısıl işlemlerde de uygulanabilir. Torrefiye yakıtların birincil veya ikincil yakıt olarak (birlikte yanma sırasında) uygulanması literatürde şiddetle tavsiye edilmektedir (Kopczynski ve ark., 2017). Örneğin, Mun ve ark., (2016), torrefiye biyokütlerin yanmasını analizledikleri çalışmada kazan verimliliği üzerinde faydalı etkileri olduğunu birlikte yakma sırasında ham biyokütle kullanıldığında yakma verimliliğinin azaldığını belirtmişlerdir.

Peletleme işlemi fiziksel bir işlemidir. Bu ön işlemde biyokütle atıkları mekaniksel bir kuvvet uygulanarak sıkıştırılır ve üniform hacimli katı peletler üretilir (Chen ve ark., 2015a). Odun, pelet halinde yanma ve gazlaştırmayı içeren pek çok evsel ve endüstriyel uygulamalar için yüksek kalitede uygun bir besleme olarak göz önüne alınmaktadır. Odunun yoğunlaştırılmasının (pelet formda) amacı hacimsel enerji yoğunluğunu artırmak, kolay depolanma ve taşıma kolaylığı sağlamak, nem içeriğini azaltmak ve taşıma maliyetini düşürmektir (Li ve ark., 2012; Kumar ve ark., 2017).

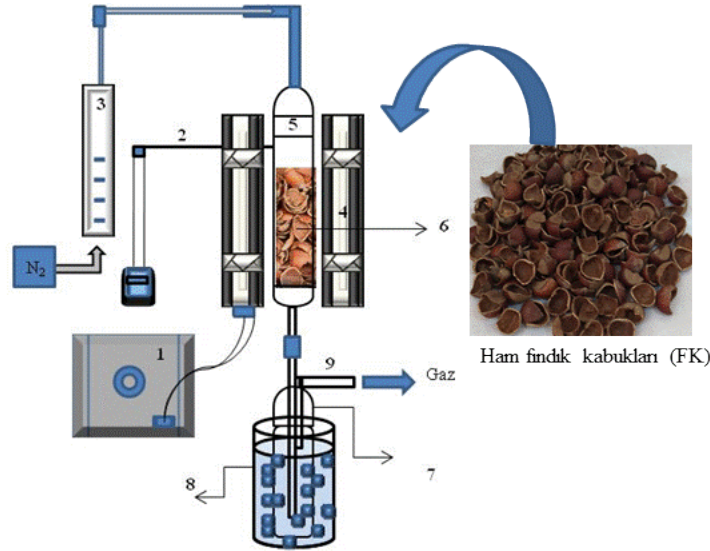
Fındık, Türkiye’de ticari durumu göz önüne alındığında önemli bir tarım bitkisidir. Türkiye dünyadaki toplam fındık üretiminin %75’lik kısmını oluşturan lider bir ülke durumundadır. 2019 verilerine göre yıllık fındık üretimi 776046 ton’dur (URL-1). Fındık kabuğu yüksek kalorifik değeri nedeni ile potansiyel bir enerji kaynağıdır. Fındık kabuğu genellikle üretim alanlarına yakın küçük yakma sistemlerinde ve evsel olarak ısınma amacı ile kullanılmaktadır. Fındık kabuğunun tek başına gazlaştırılması, yanması ve pirolizi ile ilgili çalışmaların (Haykiri-Acma and Yaman, 2007; Haykiri-Acma, 2006; Haykiri-Acma ve ark., 2013) yanı sıra fındık kabuğunun linyit ile birlikte pirolizi (Haykiri-Acma ve Yaman, 2008) ve farklı Türk linyitleri ile fındık kabuğunun birlikte yakılmasının incelendiği (Kulah, 2010; Yilgin ve ark., 2021a) çalışmalar mevcuttur. Fındık kabuğunun torrefaksiyonu ile ilgili çalışmalarda bulunmaktadır (Bilgic ve ark., 2016; Haykiri-Acma ve ark., 2017). Torrefiye biyokütlerin yanma davranışının tutuşma süresi, uçucu madde yanma süresi, karbon yanma süresi ve uçucu ve karbon yanma hızları yönünden sabit yatak yakma sisteminde ele alındığı çalışmalar sınırlıdır (Yılgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021b). Bu nedenle bu çalışmada, fındık kabuğunun farklı sıcaklıklarda (hafif, orta ve şiddetli) torrefaksiyonu sonucu elde edilen torrefiye biyokütlerin yanma davranışı üzerine torrefaksiyon şiddetinin ve fırın başlangıç sıcaklığının etkisi incelendi. Türkiye enerjisinin linyite dayalı olması, Türk linyitlerinin genel olarak çevre üzerinde olumsuz etkileri ve Türkiye’de deki biyokütle potansiyeli göz önüne alındığında biyokütle torrefaksiyon ön işleminin uygulanması ile elde edilen torrefiye katı ürünlerin yanma davranışlarının tek başına veya linyit ile birlikte incelenmesi gerektiği açıktır.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışma iki kısımda yürütüldü. Birinci kısımda çalışmada kullanılan fındık kabukları farklı sıcaklıkta 40 dk torrefaksiyon işlemine tabi tutuldu. İkinci kısımda ise ham ve torrefiye katı ürünler pelet haline getirildi ve farklı fırın başlangıç sıcaklığında sabit yatak yakma sisteminde yakılarak yanma davranışları incelendi.

2.1. Torrefaksiyon Deneyleri ve Pelet Hazırlama

Çalışmada kullanılan fındık kabukları (FK) Elazığ ilinde yerel bir firmadan temin edildi. Kuru olarak temin edilen fındık kabukları (Şekil 1) kullanılmadan önce bir hafta boyunca laboratuvar ortamında bekletildi.



Şekil 1. Torrefaksiyon Deney Düzenegi: 1, Transformatör; 2, termoçift; 3, rotometre; 4, fırın; 5, pyrex cam reaktör; 6, fındık kabukları; 7, sıvı ürün toplama kabı; 8, buz banyosu; 9, gaz çıkış borusu.

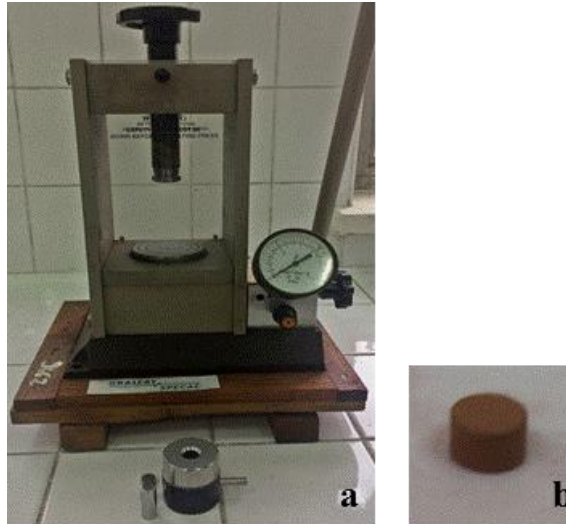
Torrefaksiyon işleminin uygulanma yöntemi daha önce yapılmış çalışmalara benzer olarak yürütüldü (Yılgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021b). Torrefaksiyon deneyleri 60 mm iç çaplı, 155 mm dış çaplı ve 120 mm yüksekliğinde, içinden direnç telleri geçirilmiş refrakter malzeme bulunan silindirik kesitli dikey bir kamarada yürütüldü. Fırının üst kısmında 40 mm iç çaplı bir refrakter kapak bulunmaktadır. Fırın içerisine 35 mm çaplı 150 mm uzunluğunda pyrex bir reaktör yerleştirildi. Fırın değişik voltaj transformatörü ile ısıtıldı. Çalışma sıcaklığı fırının refrakter duvarı içerisinde açılmış olan küçük bir delikten geçirilen ve pyrex reaktör ile temas halinde bir termoçift (NiCr) ile takip edildi. Deney setine torrefaksiyon sırasında oluşan sıvı ürünün toplanması için buz

banyosuna yerleştirilmiş sıvı ürün toplama kabı eklendi. İnert ortam N₂ gazı ile sağlandı. Torrefaksiyon işleminin yapıldığı deney sistemi Şekil 1’de görülmektedir.

Torrefaksiyon işlemi düşük (200°C), orta (240 °C) ve şiddetli (280 °C) olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yürütüldü. Torrefaksiyon işleminden elde edilen torrefiye fındık kabukları (TFK) 200, 240 ve 280 °C çalışma sıcaklıklarına göre sırasıyla TFK20, TFK24 ve TFK28 olarak ham fındık kabuğu ise FK olarak adlandırıldı.

Ham ve torrefiye fındık kabukları havanda dövülerek küçük parçalar haline getirildikten sonra Restch marka otomatik havanda öğütüldü. Örnekler daha sonra <100 mesh tane boyutunu elde etmek için Restch marka titreşimli elek sisteminde elendi. Örneklerin bu tane boyutu kısa analiz (proximate), elementsel analiz ve peletleme işleminde kullanıldı. Örneklerin kısa analizi (uçucu madde ve kül içerikleri) ASTM standartlarına göre tayin edildi. Ham kabuğun nem içeriği Mettler LJ16 nem tayin cihazı ile örneklerin elementsel analizleri LECO (CHNS-932) Elementel Analiz Cihazı ile üst ısı değerleri JULIUS Peters Berlin 11350 adyabatik kalorimetre cihazında belirlendi.

Örnekler Şekil 2’de görülen hidrolik preste pelet haline getirildi. Yaklaşık 1 g örnek pelet hazırlama kalıbının içerisine boşaltıldı ve hidrolik preste (Şekil 2a) 30 saniye süresince 5 ton basınç uygulanarak yaklaşık 13 mm çap ve 8-9 mm yükseklikte silindirik peletler (Şekil 2b) elde edildi. Hazırlanan peletler yakma deneylerinde kullanılmaya kadar plastik poşetlerde muhafaza edildi.



Şekil 2. Hidrolik pres(a) ve ham fındık kabuğu peleti(b)

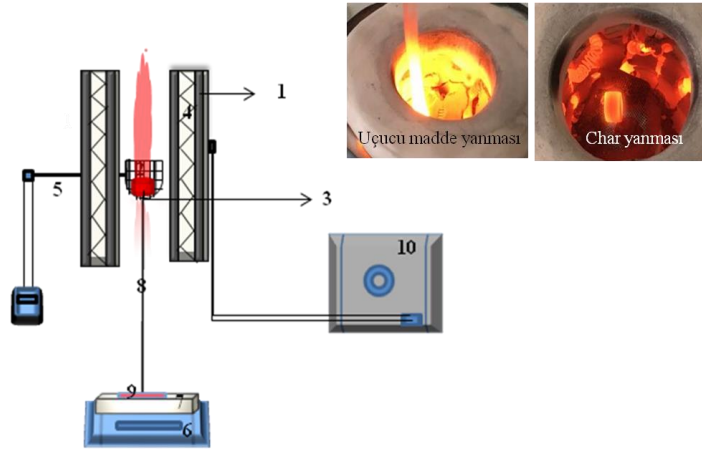
2.2. Yakma Sistemi ve ham ile torrefiye fındık kabuklarının yakılması

Pelet örneklerinin yanma davranışı 42 mm iç çaplı, 105 mm dış çaplı 120 mm uzunluğunda dikey fırın içerisinde gerçekleştirildi. Bu amaçla fırın içerisine 30 mm çapında paslanmaz çelikten

yapılmış elek sepet 250 mm uzunluğundaki çelik çubuğun ucuna takılmış olarak bir destek üzerine sabitlendi. Sepet ve destek yanma sırasındaki ağırlık değişimlerinin kaydedilmesi amacı ile terazi üzerine yerleştirildi. Çalışma sıcaklığı fırın içerisinde geçirilen ve elek sepet ile temas etmeyecek şekilde elek sepete yakın bir şekilde yerleştirilen termoçift (NiCr) ile takip edildi. Sabit yatak yakma sistemi Şekil 3’de görülmektedir.

Yakma deneylerinde ön ısıtılmış sabit yatak içindeki sepet içerisine ağırlığı bilinen pelet düşüldüğü anda kronometre çalıştırıldı. Sisteme yerleştirilmiş ayna yardımı ile alev görülme ve alev sönme zamanları tespit edildi. Uçucu madde ayrılma periyodunda ve karbon yanma periyodunda her 5 s’de bir peletin kütleindeki değişim kamerayla kaydedildi.

Uçucu madde ve karbon yanma sırasındaki görüntü fotoğrafları da Şekil 3’e yerleştirilmiştir. Pelettteki akkorluk gözden kaybolduktan sonra elek sepet üzerindeki kül tartılarak atık madde miktarı belirlendi. FK ve TFK örneklerinin yanma davranışları fırın başlangıç sıcaklığının 550°C, 650 °C ve 750 °C olduğu sıcaklıklarda yürütüldü.



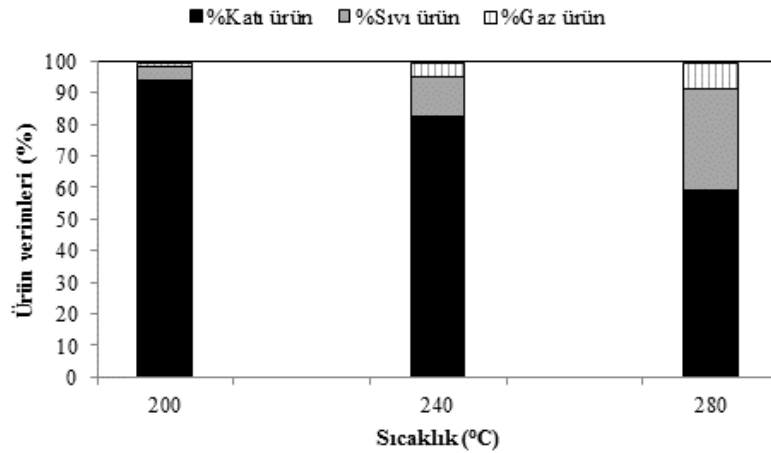
Şekil 3. Yakma sisteminin Deney Düzenegi: 1, Refrakter tuğla; 2, sepet; 3, pelet; 4, Direnç teli; 5, termoçift; 6, Terazi; 7, destek; 8, sepet çubuğu; 9, ayna; 10, transformator

3. Bulgular ve Tartışma

Fındık kabuğunun düşük (200 °C), orta (240 °C) ve şiddetli (280 °C) torrefaksiyonu sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi katı ürün verimi torrefaksiyon şiddetine bağlı olarak azalmıştır. Bu durum farklı torrefaksiyon sıcaklıklarında lignoselülozik yapıdaki hemiselüloz, selüloz ve ligninin parçalanma sıcaklık aralığı ile açıklanabilir. Odunun yapısını oluşturan hemiselülozun 225-325 °C, selülozun 305-375 °C ve ligninin ise 250-500 °C sıcaklık aralığında parçalandığı belirtilmiştir (Prins ve ark., 2006). Ligninin parçalanma sıcaklık aralığının hemiselüloz ve selüloza göre daha

geniş olduğu görülmektedir. Bu nedenle torrefaksiyon süresince kütle kaybı hemiselülozun uçucu bileşen kısmına bağlıdır. Literatürde fındık kabuğunun ekstraktif, holoselüloz, lignin ve α -selüloz oranları kuru temel üzerinden sırasıyla %6,2; %38,6; %51,5 ve %22,9 olarak belirtilmiş ve yaklaşık 600 K sıcaklık bölgesine kadar uçucu bileşen çıkışının hızlı olduğu daha sonra uçucu bileşen çıkışının yavaşladığı vurgulanmıştır (Haykiri- Acma ve Yaman, 2007). Fındık kabuğunun lignin içeriğinin %50'nin üzerinde olması lignince zengin bir biyokütle olduğunu ve şiddetli torrefaksiyon işlemi (280 °C) katı ürün veriminin yaklaşık %55-%60 arasında olması torrefaksiyon üründe büyük oranda lignin kaldığını gösterebilir.

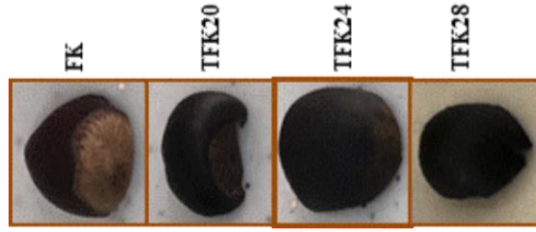
Sıvı ürün veriminin ise torrefaksiyon şiddeti ile arttığı ve şiddetli torrefaksiyon işlemi %32,21'e ulaştığı Şekil 4'de görülmektedir. İşlem sıcaklığındaki artış ile sıvı ürün veriminin arttığı literatürde vurgulanmıştır. Sıvı ürün biyokütlenin hemiselülozundan kaynaklanmaktadır ve su, organikler ve yağlardan oluşmaktadır. Söğüt ve karaçam odunlarının torrefaksiyonundan elde edilen sıvı ürün bileşiminde asetik asit, su, metanol, formik asit, laktik asit, furfural, hidroksil aseton ve eser miktarda fenol olduğu belirtilmiştir (Prins ve ark., 2006). Bambunun 250- 350 °C'de 60 dk torrefaksiyon sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki su içeriğinin %56-%45 olduğu sıvı üründeki su miktarının işlem sıcaklığındaki artış ile azaldığı ve su içeren sıvı ürünün üst ısı değerinin 8,9 MJ/kg ve 12,7 MJ/kg olduğu belirtilmiştir. Sıvı ürünün üst ısı değerleri tipik piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün üst ısı değerinin (17MJ/kg) çok altındadır. Suyun giderilmesi ile yoğunlaştırılabilen sıvı ürünün üst ısı değerinin 22,4 MJ/kg'dan 24,8 MJ/kg ulaştığı belirlenmiştir (Chen ve ark., 2015b). Bu durum sıvı üründen suyun giderilmesinin önemli bir işlem olduğunu göstermektedir. Farktan belirlenen gaz ürün veriminin de sıvı ürün gibi işlem sıcaklığındaki artış ile arttığı Şekil 4'de görülmektedir.



Şekil 4. Fındık kabuğunun farklı sıcaklıklarda torrefaksiyonu sonucu elde edilen ürün verimlerinin değişimi

FK'nın torrefaksiyon şiddeti ile renk değişimi Şekil 5'de görülmektedir. Şiddetli torrefaksiyonda renk değişimi ve parçacık boyutundaki küçülme belirgindir. Torrefaksiyon

şiddetinin biyokütlenin renk değişimi üzerindeki etkisi literatürde belirtilmiştir (Yılgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021b).



Şekil 5. Fındık kabuğu ve torrefiye fındık kabuklarındaki renk değişimi

Fındık kabuğu ve torrefiye fındık kabuklarının kısa analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Torrefiye katıların uçucu madde içeriği genel olarak işlem şiddeti ile beklenildiği gibi azalmıştır. Ancak hafif torrefaksiyon işleminde 40 dk. işlem sonrasında yapıdan nemin tamamen uzaklaşmadığı görülmektedir. Torrefiye katıların uçucu madde miktarındaki azalmada işlem sıcaklığının etkili olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar mevcuttur (Yılgin ve ark., 2019; Yu ve ark., 2019). Torrefiye ürünlerde nem ve hafif uçucu maddenin salınmasıyla sabit karbon içeriği artmıştır. Torrefiye biyokütlenin uçucu madde ve sabit karbon içeriğindeki değişimin sırasıyla %40-85 ve %13-45 olduğu belirtilmiştir (Chen ve ark., 2015a). Fındık kabuğunun torrefaksiyon işleminde sabit karbon oranındaki artış odunun torrefaksiyondan düşüktür.

Ham ve torrefiye katıların H/C ve O/C oranları Tablo 1’de verilmiştir. FK’nın H/C (1,53) oranı orta ve şiddetli torrefaksiyonda belirgin olarak azalmış ve FK’dan daha düşük değere ulaşmıştır. Bu durum torrefaksiyon sırasında dekarboksilasyon, dehidrojenasyon ve deoksijenasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. TFK24 ve TFK28 ürünündeki karbon içeriğindeki belirgin artış ve H/C oranındaki belirgin azalma torrefaksiyon süresince karbonizasyon reaksiyonunun baskın olduğunu gösterebilir (Arshanitsa ve ark., 2016). Torrefaksiyon şiddeti ile oksijen içeriğindeki belirgin azalma oksijenin başlıca CO₂, CO ve H₂O şeklinde uzaklaştığını göstermektedir (Yu ve ark., 2019).

Torrefaksiyon sıcaklığı ile üst ısı değeri ve enerji verimindeki değişim Tablo 1’de verilmiştir. Örneklerin deneysel olarak belirlenen üst ısı değerlerinin yanında literatürde sabit karbon (SK) ve uçucu madde (UM) miktarının göz önüne alındığı (1) nolu eşitlikten de hesaplandı (García ve ark., 2014). Enerji verimi ise (2) nolu eşitlikten belirlendi (Chen ve ark., 2015b). Teorik olarak belirlenen değerler Tablo 1’de parantez içerisinde verilmiştir.

$$\dot{U}ID = (0,3543) * SK + (0,1708) * UM \left(\frac{MJ}{kg} \right) \quad (1)$$

$$\% \text{ Enerji verimi} = \left(\frac{\dot{U}ID_{TFK}}{\dot{U}ID_{FK}} \right) * \% \text{ Katı ürün verimi} \quad (2)$$

Tablo 1. Fındık kabuğu ve torrefiye fındık kabuklarının kısa ve elementel analiz sonuçları

Örnek	%Nem	%Uçucu bileşen			%Kül	%Sabit karbon*	ÜİD (MJ/kg)	Enerji verimi (%)
FK	7,34	71,06			0,92	20,68	18,86(19,46)	100(100)
TFK20	-	72,14			1,20	26,66	19,91(21,77)	99,6(105,5)
TFK24	-	70,07			1,16	28,77	23,33(22,16)	102,5(94,3)
TFK28	-	51,53			1,50	46,97	27,38(25,44)	86,4(77,8)
Örnek	%C	%H	%N	%O*	Atomik H/C oranı	Atomik O/C oranı		
FK	47,84	6,11	0,66	45,39	1,53	0,71		
TFK20	50,04	5,93	0,36	45,67	1,42	0,65		
TFK24	53,72	5,61	0,36	40,28	1,25	0,56		
TFK28	54,24	5,03	0,29	40,44	1,11	0,56		

(*:farktan belirlendi.)

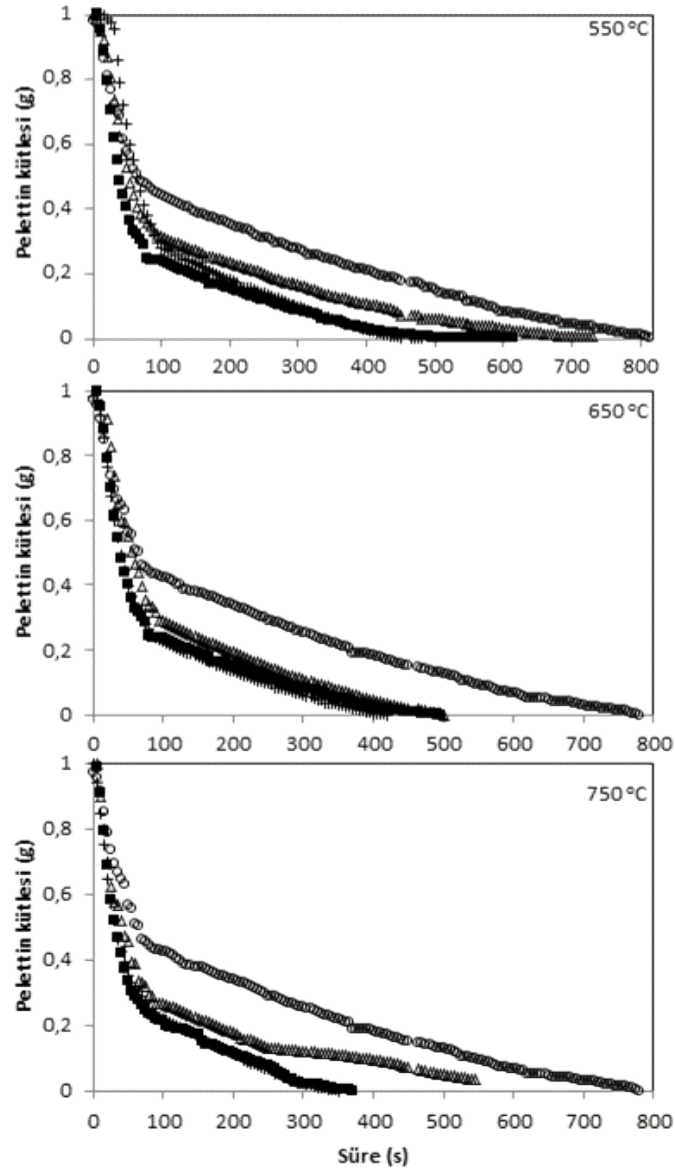
Tablo 1’de teorik ve deneysel olarak belirlenen üst ısı değerleri arasındaki fark düşüktür. Kömür, ham biyokütle ve torrefiye biyokütlenin üst ısı değerlerinin sırasıyla 25-35 MJ/kg, 15-20 MJ/kg ve 16-29 MJ/kg aralığında değiştiği belirtilmiştir (Chen ve ark., 2015a). Fındık kabuğunun şiddetli torrefaksiyonu ile elde edilen katı ürünün kömürün alt sınır değeri 25MJ/kg değerine ulaştığı görülmektedir. Enerji verimindeki değişimin şiddetli torrefaksiyonda belirgin olması hafif ve orta torrefaksiyon işlemlerinde enerji veriminin bu biyokütle için sıcaklığa duyarsız olduğunu gösterebilir. Bu durum fındık kabuğunun lignin içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Literatürde odun türü biyokütlerde hafif ve orta torrefaksiyonun enerji değişiminde etkili olduğu bilinmektedir (Yilgin ve ark., 2019; Yilgin ve ark., 2021).

FK ve TFK örneklerinden hazırlanan peletlerin 550, 650 ve 750 °C fırın başlangıç sıcaklıklarındaki zamanla kütledeki değişimler Şekil 6’da görülmektedir. Tüm yanma eğrileri uçucu bileşenler ve karbon yanma süreleri ile ilişkili olarak kolayca ayırt edilebilir iki bölgeye sahiptir. Ham, TFK20 ve TFK24 ile karşılaştırıldığında TFK28 örneğine ait eğride uçucu madde yanma bölgesi kısa ve karbon yanma bölgesi uzundur.

FK, TFK20, TFK24 ve TFK28 örneklerinin 550, 650 ve 750 °C fırın başlangıç sıcaklıklarında elde edilen tutuşma süresi, uçucu madde ve karbon yanma süreleri ile Şekil 6’daki eğrilerin eğimi ve (3) nolu denklemden (Yilgin ve Pehlivan, 2009) hesaplanan uçucu madde ve karbon yanma hızlarına ait sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Denklemden W_0 örneğin uçucu madde veya sabit karbon miktarını temsil etmektedir. Uçucu madde yanma süresi, alevin görüldüğü zaman ile alevin gözden kaybolduğu süre arasındaki farktan, karbon yanma süresi ise akkorluğun gözden kaybolduğu süre ile alevin gözden kaybolduğu süre arasındaki farktan belirlendi.

$$R = \left(\frac{1}{W_0} \right) \left(\frac{dW}{dt} \right) \quad (3)$$

FK ve TFK örneklerinin tutuşma süreleri karşılaştırıldığında torrefaksiyon şiddeti ile tutuşma süresinin 550 ve 650 °C fırın başlangıç sıcaklığında kısaldığı 750 °C’de ise uzadığı görülmektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi FK’dan nemin tamamen uzaklaşması ancak orta torrefaksiyon işlemi sırasında meydana gelmiştir. Bu nedenle orta ve şiddetli torrefaksiyonda tutuşma süresinin kısalması beklenebilir. FK ile karşılaştırıldığında düşük fırın başlangıç sıcaklığında TFK20 ve TFK24 örneklerinin tutuşma sürelerindeki belirgin kısalma nemin büyük oranda yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde torrefaksiyon ön işlemi ile yapıdan nemin uzaklaşması sonucu torrefiye biyokütlenin tutuşmasının daha kolay olduğu (Ren ve ark., 2017; Yılgin ve ark., 2021b) ve tutuşma süreleri üzerine uçucu maddenin etkisi rapor edilmiştir (Valix ve ark., 2017). Uçucu bileşenler şiddetli torrefaksiyon işlemi (280 °C) sırasında FK’dan büyük oranda uzaklaşmış olmasına rağmen her üç fırın başlangıç sıcaklığında da pelet etrafında yanabilen uçucu bileşen konsantrasyonuna daha kısa sürede ulaşmış olması dikkat çekicidir. Literatürde kayın ağacı odun tozundan hazırlanan peletlerin 220, 260 ve 300 °C’de torrefaksiyonundan sonra elde edilen torrefiye peletlerin yanma davranışının incelendiği çalışmada torrefaksiyon şiddeti ile uçucu bileşen kaybından dolayı tutuşma süresinin daha uzun olduğu vurgulanmaktadır (Yılgin ve ark., 2019). Torrefiye fındık kabuklarında ise uçucu bileşenlerin tutuşma süresi üzerindeki etkisi 750 °C fırın başlangıç sıcaklığında görülmektedir. Bu durum yakma işleminde kullanılan biyokütlenin başlıca bileşenlerine, torrefaksiyon işlem sıcaklığına ve fırın başlangıç sıcaklığına bağlı olduğunu gösterebilir.



Şekil 7. Ham ve torrefiye fındık kabuklarının 550, 650 ve 750 °C fırın başlangıç sıcaklıklarında yanma sırasında zamanla kaydedilen pelet kütlesindeki değişim (+: FK, ■:TFK20, Δ: TFK24, o:TFK28)

Tablo 2’de torrefaksiyon şiddeti ile uçucu madde yanma sürelerinde düzenli bir değişim olmadığı ve 650 °C fırın başlangıç sıcaklığında arttığı görülmektedir. Literatürde biyokütleden uçucu bileşenlerin salınımının yaklaşık 300 °C’de meydana geldiği linyitte ise bu sıcaklığın daha yüksek olduğu (450-500 °C) belirtilmektedir (Kulah, 2010). Düşük fırın başlangıç sıcaklığında (550 °C) uçucu madde yanma süresinin diğer fırın başlangıç sıcaklıklarına göre düşük olması lignin içeriği yüksek fındık kabuğunun torrefaksiyon işlemi ile lignin içeriğinin torrefiye katlarında artmasından kaynaklanabilir. Ligninin parçalanma sıcaklığının 220-500 °C (Prins ve ark., 2006) gibi geniş bir sıcaklık aralığında olması ve düşük fırın başlangıç sıcaklığına yakın olması nedeni ile uçucu bileşenin 650 °C fırın başlangıç sıcaklığında yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Yüksek fırın başlangıç sıcaklığında bu sürenin kısılması da bu durumu doğrulamaktadır. Uçucu madde yanma hızı genel olarak bütün örneklerde fırın başlangıç sıcaklığı ile artış göstermiştir. Uçucu

madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızı arasında ilişki olmadığı söylenebilir. Bu durum yanma işlemi sırasında alev görülmeden öncede uçucu bileşen çıkışı olmasından kaynaklanmaktadır (Yilgin ve Pehlivan, 2009). Tablo 2’de uçucu madde yanma hızlarına ait regrasyon katsayıları her üç fırın başlangıç sıcaklığı ile doğrusal uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Fındık kabuğu, torrefiye fındık kabuklarının fırın başlangıç sıcaklığındaki yanma sonuçları

Örnek	Sıcaklık (°C)	Tutuşma süresi (s)	Uçucu madde yanma süresi (s)	Rv.10 ² (s ⁻¹)	R ²	Karbon yanma süresi (s)	Rc.10 ³ (s ⁻¹)	R ²	%Atık
FK	550	27	69	1,33	0,96	476	2,82	0,95	2,45
TFK20		23	67	1,30	0,97	531	1,91	0,96	1,70
TFK24		12	67	1,30	0,98	650	2,00	0,95	1,00
TFK28		12	63	1,38	0,97	898	1,08	0,95	1,00
FK	650	8	72	1,55	0,96	370	2,83	0,98	2,35
TFK20		9	66	1,54	0,95	452	2,27	0,96	1,00
TFK24		7	71	1,35	0,96	517	2,04	0,95	1,20
TFK28		5	71	1,40	0,97	784	1,30	0,97	1,90
FK	750	2	70	1,57	0,91	307	3,30	0,97	1,35
TFK20		4	61	1,67	0,94	394	2,58	0,92	3,50
TFK24		3	66	1,62	0,95	473	2,70	0,95	1,40
TFK28		4	62	1,70	0,97	675	1,57	0,96	2,00

Peletin yanması sırasında akkorluğun gözden kaybolduğu süre ile alevin gözden kaybolduğu süre arasındaki farkı belirten karbon yanma süresi torrefaksiyon şiddetiyle artmakta ve fırın başlangıç sıcaklığındaki artış ile kısalmaktadır. Tablo 1’de görüldüğü gibi torrefaksiyon işlemi sırasında uçucu madde salınımı nedeni ile sabit karbon içeriğindeki artıştan dolayı karbon yanma süresi uzamaktadır. Sabit karbon içeriğindeki en belirgin artışın TFK28 olması nedeni ile bu örneğe ait karbon yanma süresi diğer ham ve torrefiye örneklerden oldukça yüksektir. Karbon yanma hızı fırın başlangıç sıcaklığı ile artış gösterirken torrefaksiyon şiddeti ile azalmıştır. Karbon yanma süresi ile karbon yanma hızı arasında ilişki olduğu ve karbon yanma hızlarına ait regrasyon katsayılarının da her üç fırın başlangıç sıcaklığı ile doğrusal uyum içerisinde olduğu Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2’de atık olarak belirtilen kısım yakma işlemi sonrası kül ve yanmamış karbonu ifade etmektedir. Ham fındık kabuğunda geriye kalan atık miktarının Tablo 1’de verilen kül miktarından yüksek olması bir miktar karbonun yanmadığını göstermektedir. Ham ve torrefiye kabuklarda yanmamış karbon miktarı, fırın başlangıç sıcaklığının 750 °C olduğu yakma sıcaklığında olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar

Fındık kabuğunun torrefaksiyonu üzerine işlem sıcaklığının etkisi ve torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünün farklı fırın başlangıç sıcaklıklarında yanma davranışı ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Torrefiye katıların uçucu madde içeriğinde azalma ve sabit karbon içeriğinde artışın torrefaksiyon şiddetine bağlı olduğu görüldü.
- Torrefaksiyon şiddeti ile yapıdan oksijenin giderilmesi ve karbon içeriğindeki artışa bağlı olarak st ısı değerinde artış tespit edildi.
- Fırın başlangıç sıcaklığının düşük olduğu sıcaklıklarda yapıdaki nemin tutuşma süresi üzerinde etkili olduğu fırın başlangıç sıcaklığındaki artışı ile hızlı buharlaşma ve uçucu madde çıkışı nedeni ile azaldığı belirlendi.
- Torrefiye örneklerde uçucu madde yanma süresinin fırın başlangıç sıcaklığı ile düzenli değişmediği ancak karbon yanma süresinin fırın sıcaklığı ile kısaldığı görüldü.
- Uçucu madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızı arasında ilişki olmadığı buna karşın karbon yanma süresi ile bu periyoda ait yanma hızı arasında ilişki kurulabileceği sonucuna varıldı.

Teşekkür

Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından Proje No: MF.19.16 kapsamında bu çalışmaya verdikleri destek için teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

ıkar atışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar atışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., and Levin, D. B., (2011). Biomass Pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29, 675-685.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- Arias Rozada, B., Pevida García, C., Feroso Domínguez, J., González Plaza, M., Rubiera González, F., and Pis Martínez, J. J., (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89, 169-175.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>
- Arshanitsa, A., Akishin, Y., Zile, E., Dizhbite, T., Solodovnik, V., and Telysheva, G. (2016). Microwave treatment combined with conventional heating of plant biomass pellets in a rotated reactor as a high rate process for solid biofuel manufacture. *Renewable Energy*, 91, 386-396.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.080>
- Basu, P., Sadhukhan, A. K., Gupta, P., Rao, S., Dhungana, A., and Acharya, B., (2014). An experimental and theoretical investigation on torrefaction of a large wet wood particle. *Bioresource technology*, 159, 215-222.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.105>
- Bilgic, E., Yaman, S., Haykiri-Acma, H., and Kucukbayrak, S., (2016). Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass?. *Bioresource technology*, 200, 201-207.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.032>
- Chen, W. H., and Kuo, P. C., (2010). A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35, 2580-2586.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.054>
- Chen, W. H., Ye, S. C., and Sheen, H. K. (2012). Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource technology*, 118, 195-203.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.101>
- Chen, W. H., Peng, J., and Bi, X. T., (2015a). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
- Chen W.H., Liu, S.H., Juang, T.T., Tsai, C.M., Zhuang, Y.Q., (2015b). Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy*, 160, 829-835.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.022>
- Dudyński, M., van Dyk, J. C., Kwiatkowski, K., and Sosnowska, M., (2015). Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation. *Fuel processing technology*, 131, 203-212.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.018>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. (2014). Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. *Fuel*, 117, 1139-1147. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>
- Haykiri-Acma, H., (2006). The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 75, 211-216.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.06.002>
- Haykiri-Acma, H., and Yaman, S., (2007). Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis. *Fuel*, 86, 373-380.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.005>
- Haykiri-Acma, H., and Yaman, S., (2008). Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: a Turkish case study. *Waste Management*, 28, 2077-2084.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.08.028>
- Haykiri-Acma, H., Baykan, A., Yaman, S., and Kucukbayrak, S., (2013). Effects of fragmentation and particle size on the fuel properties of hazelnut shells. *Fuel*, 112, 326-330.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.051>
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., and Kucukbayrak, S., (2017). Effects of torrefaction on lignin-rich biomass (hazelnut shell): Structural variations. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 9, 063102.
<https://doi.org/10.1063/1.4997824>
- Kopczyński, M., Lasek, J. A., Iluk, A., and Zuwała, J., (2017). The co-combustion of hard coal with raw and torrefied biomasses (willow (*Salix viminalis*), olive oil residue and waste wood from furniture manufacturing). *Energy*, 140, 1316-1325.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.036>

- Kulah, G., (2010). Validation of a FBC model for co-firing of hazelnut shell with lignite against experimental data, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34, 646–655.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.12.006>
- Kumar, L., Koukoulas, A. A., Mani, S., and Satyavolu, J., (2017). Integrating torrefaction in the wood pellet industry: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 31, 37-54.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02803>
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C. J., and Sokhansanj, S., (2012). Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy*, 93, 680-685.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.002>
- Mun, T. Y., Tumsa, T. Z., Lee, U., & Yang, W. (2016). Performance evaluation of co-firing various kinds of biomass with low rank coals in a 500 MWe coal-fired power plant. *Energy*, 115, 954-962.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.060>
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., and Janssen, F.J.J.G., (2006). Torrefaction of Wood Part 1. Weight Loss Kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, 28-34.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>
- Ren, X., Sun, R., Meng, X., Vorobiev, N., Schiemann, M., and Leventis, Y. A., (2017). Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass. *Fuel*, 188, 310-323.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.017>
- Rokni, E., Ren, X., Panahi, A., and Leventis, Y. A., (2018). Emissions of SO₂, NO_x, CO₂, and HCl from Co-firing of coals with raw and torrefied biomass fuels. *Fuel*, 211, 363-374.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.049>
- Rousset, P., Macedo, L., Commandré, J. M., and Moreira, A., (2012). Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 86-91.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.009>
- Sami, M., Annamalai, K., and Wooldridge, M., (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in energy and combustion science*, 27, 171-214.
[https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00020-4)
- Uslu, A., Faaij, A. P., and Bergman, P. C., (2008). Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, 33, 1206-1223.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.03.007>
- Valix, M., Katyal, S., and Cheung, W.H., (2017). Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, 223, 202–209.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.053>
- Yaman, S., (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45, 651-671.
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
- Yilgin, M., Duranay, N., and Pehlivan, D., (2019). Torrefaction and combustion behaviour of beech wood pellets. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 819-826.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08250-4>
- Yilgin, M., and Pehlivan, D., (2009). Volatiles and Char Combustion Rates of Demineralised Lignite and Wood Blends, *Applied Energy*, 86, 1179-1186.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.002>
- Yilgin, M., Yildirim, S., and Pehlivan, D., (2021a). Combustion of hazelnut shell-lignite blends in poly-particulate beds. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **Basımda**.
<https://doi.org/10.1007/s13399-021-01572-0>
- Yilgin, M., Hoş, B., and Pehlivan, D., (2021b). Combustion of torrefied pellets of furniture work dusts as blends with lignite. *Journal of Energy Resources Technology*, 143, 102301.
<https://doi.org/10.1115/1.4049272>
- Yu, S., Park, J., Kim, M., Kim, H., Ryu, C., Lee, Y., and Jeong, Y. G., (2019). Improving energy density and grindability of wood pellets by dry torrefaction. *Energy & Fuels*, 33, 8632-8639.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01086>
- URL-1- <https://www.tarimorman.gov.tr/> (13.04.2020)

***Cyprinus carpio* Karaciğer Dokusu Yağ Asidi İçeriğinin Mevsimsel Değişimi**

Semra KAÇAR^{1*}, Mehmet BAŞHAN²

Öz

Bu çalışmada, dişi ve erkek *C. carpio*'nun karaciğer dokusu yağ asidi bileşiminin mevsime bağlı değişimleri araştırılmıştır. Balıkların kas dokusu total lipit yağ asidi kompozisyonları; yağ asidi standartları kullanılarak tespit edilmiştir. Tüm mevsimlerde *C. carpio*'nun karaciğer dokusundaki total lipitlerde SFA (doymuş yağ asitleri) içinde temel bileşen 16:0, MUFA (tekli doymamış yağ asitleri) içinde 16:1n-7 ve 18:1n-9, PUFA (çoklu doymamış yağ asitleri) içinde EPA ve DHA olmuştur. Balığın karaciğer dokusundaki TAG (triacilgliserol) ve PL (fosfolipid) yağ asidi içeriklerinin farklı olduğu bulunmuştur. Balıkların karaciğer dokusunda baskın yağ asitleri; üreme, sıcaklık ve mevsime bağlı olarak değişmiştir. *C. carpio*'nun her iki eşeyinin total lipitlerinde n-3/n-6 oranı; karaciğer dokusunda 1.33-2.55 aralığında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Cyprinus carpio*, Atatürk Baraj Gölü, Mevsimsel yağ asidi dağılımı

Seasonal Variations on the Fatty Acid Composition in Liver Tissue of *Cyprinus carpio*

Abstract

In this study, seasonal variations on fatty acid composition in liver tissue of female and male *C. carpio* was investigated. Fatty acid compositions of total lipid have been identified in liver tissues of fishes using a mixture of fatty acid standards. The main constituents were 16:0 among SFAs (saturated fatty acid), 16:1n-7 and 18:1n-9 among MUFAs (monounsaturated fatty acid), EPA and DHA among PUFAs (polyunsaturated fatty acid) in the total lipid extracted from liver tissue of *C. carpio* all seasons. Triacylglycerol and PL fatty acid contents in muscle tissue of fish were found to be different. The major fatty acids in liver tissue of fish varied depending on reproduction, temperature and season. The n-3/n-6 ratio was determined to range from 1.33-2.55 for liver tissue in total lipids in both sexes of *C. carpio*.

Keywords: *Cyprinus carpio*, Atatürk Dam Lake, Seasonal fatty acid composition

¹Mardin Artuklu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi, Mardin, Türkiye, semrakacar21@gmail.com

²Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Diyarbakır, Türkiye, mehmetbashan@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-9869-9045>

²<https://orcid.org/0000-0002-1228-9548>

1. Giriş

C. carpio, dünyada çok yaygın bulunan hızlı büyüyen ve üreme yeteneği iyi olan, eti lezzetli tatlısu balığıdır. Omnivor olup, su böcekleri, kurtlar ve diğer hayvanlarla beslenir.

Balıklar, lipitleri kas ve karaciğer dokusunda depo ederler (Neuhaus ve Halver, 1969; Watanabe, 1982). Balıklarda depolanan bu lipitlerin bir kısmı hayvanın fizyolojik durumu ve çevre koşullarında meydana gelen değişmelere göre gereksinim duyulan kısımlara nakledilir (Johansson ve ark., 2000). Karaciğer ve adipoz dokusu özellikle yağların dönüşümünde ve depolanmasında önemli rol oynar (Halver, 1989).

Balık yağları, ekolojik faktörler ve balığın fizyolojisine göre en fazla değişime uğrayan bileşenlerdir. Balıkların total lipid oranı ve yağ asidi bileşimleri türlere, cinsiyete, mevsime, besin farklılığına, su sıcaklığına, su kirliliğine ve türün kültür olup olmamasına göre değişir. Farklı balık türlerinde yağ ve yağ asitleri yapısal farklılık gösterir. Balıklar aynı tür olsalar bile farklı coğrafik bölgede yaşıyorlarsa yağ asidi bakımından farklı olabilir. Balığın değişik organlarında da yağ asidi içeriği farklılık gösterebilir (Crowford ve ark., 1986, Suzuki ve ark. 1986, Yılmaz ve ark. 1995). Üreme, adaptasyon, büyüme ve gelişme gibi besleme ve balık biyolojisi ile ilgili konular üzerine çalışırken de balığın yağ asidi bileşimini bilmek gereklidir. Lipit metabolizmasında, karaciğer önemli bir organdır. Yağ asitlerinin alımı, oksidasyonu ve dönüşümü ile uzun zincirli yüksek derecede doymamış yağ asitlerinin diğer dokulara sağlanması gibi görevleri de vardır (Rincon-Sanchez ve ark., 1992). Doğal habitatlarında yaşayan balıklarda kas ve karaciğer gibi dokuların yağ asidi analizleri; biyokimyasal olarak önemli bilgiler vermektedir (Kiessling ve ark., 2001, Rodriguez ve ark., 2004).

Bu çalışmada iki ayda bir olmak üzere Atatürk Baraj Gölü'nden toplanan *C. carpio*'nun karaciğer total lipid ile PL ve TAG fraksiyonlarındaki yağ asitlerinin mevsimsel içeriğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Balıklarda total lipid ve yağ asidi içeriği aylara, türlere ve farklı besin kaynaklarına göre farklılık göstereceğinden dolayı, farklı aylardaki bu bileşenler açısından incelenmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada *C. carpio*'ya ait örnekler Atatürk Baraj Gölü'nden toplanmıştır. *C. carpio* balık türlerine ait örnekler, Atatürk Baraj Gölü'nden bir yıllık sürede, balıkçı ağı kullanılarak yakalanmıştır. Örnekler, aynı gün, içinde buz bulunan ısı yalıtımlı kaplara konularak laboratuvara getirilmiştir. Örneklerin, boy ve ağırlık ölçümleri yapılmış, ağırlık ölçümleri gram cinsinden, boy ölçümleri ise balığın çatal boyu kullanılarak cm cinsinden alınmıştır. Balık örneklerinin eşyeleri

saptanmıştır. Alınan karaciğer örneklerinin yağ ağırlıkları saptandıktan sonra tüplere konularak analiz edilinceye kadar -80 °C’de kloroform-metanol karışımında muhafaza edilmiştir.

Karaciğer örnekleri; kloroform-metanol karışımında homojenize edilmiştir (Folch ve ark., 1957). Total lipitler; ince tabaka kromatografi tekniği kullanılarak fraksiyonlarına ayrılmıştır. Örneklerden elde edilen total lipit ekstraktları, 20X20 ebatındaki pleytlerin üzerine spot edilmiştir. Total lipitlerin; yürütücü içinde petrol eteri-dietil eter-asetik asit (80:20:1) bulunan karışımında yürütülmesi beklenmiştir. Pleytler kurduktan sonra, 2’7’ dikloroflorosein püskürtülerek, TAG ve PL’ye ait fraksiyonlar UV lambası altında görünür hale getirilmiştir. Fosfolipit ve triaçilgliserol fraksiyonuna ait bantlar kazılarak tüplere aktarılmıştır. Asit ve metanol içeren karışımında 2 saat geri soğutucu altında 85°C’de kaynatılmıştır. Daha sonra, hekzan kullanılarak gaz kromatografisi (GC) cihazına verilmek üzere metil esterleri haline getirilmiştir. Yağ asidi metil esterlerinin analizi için FID dedektörü olan GC cihazı kullanılmıştır (Kayhan ve ark., 2015).

Gaz kromatografi şartları:

Yağ asitleri analizleri HP6890 model Gaz Kromatografisi cihazında, alev iyonizasyon dedektörü ve DB-23 kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Dedektör sıcaklığı: 280 °C; enjektör sıcaklığı: 270 °C; enjeksiyon: Split–model 1/20. Gaz akış hızları: Taşıyıcı gaz: 2.8 ml/dk (sabit akış modeli); hidrojen: 30 ml/ dk; hava: 300 ml/dk. Kolon (fırın) sıcaklığı: 130 °C’de, bekleme süresi, 1 dakika; 170 °C’ye 6.5 °C/dakika; 215 °C’ye 2.75 °C/dakika, bekleme süresi 12 dakika; 230 °C’ye 40 °C/dakika, bekleme süresi 3 dakika; toplam analiz süresi: 38.8 dakika. Yağ asitleri miktarları, HP 3365 Chem Station bilgisayar programı ile belirlenmiştir. Yağ asitleri yüzdelerinin karşılaştırılmasında SPSS 16 bilgisayar programı kullanılmıştır.

Tablo 1. Dişi *C. carpio*’nun ortalama boy(cm) ve ağırlığının(gr) aylara göre değişimi (Kaçar ve Başhan, 2021a)

	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
Boy(cm)	670±20.02a	390±15.13b	480±17.08b	480±14.21b	510±19.34b	490±22.26b
Ağırlık (gr)	6120±67.44a	1026±32.30d	1768±24.65c	1506±20.15c	2602±28.38b	2296±34.41b
Karaciğer total lipid (%)	2.08±0.90a	1.71±0.51b	1.65±0.20b	2.55±0.54a	1.01±0.28b	4.84±0.49c

Tablo 2. Erkek *C. carpio*'nun ortalama boy(cm) ve ağırlığının(gr) aylara göre değişimi (Kaçar ve Başhan, 2021a)

	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
Boy(cm)	660±18.15a	340±21.43b	345±25.36b	295±45.33b	480±38.22b	470±36.23b
Ağırlık (gr)	4786±54.38a	534±21.28c	665±20.25c	486±16.15c	2434±42.28b	2098±42.28b
Karaciğer total lipid (%)	2.46±0.30a	1.75±0.11b	0.92±0.10c	3.05±0.57a	1.68±0.13b	3.03±0.38a

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. *C. carpio* Bireylerinin Karaciğer Total Lipidindeki Yağ Asidi İçeriği

Atatürk Baraj Gölü'nden toplanan *C. carpio*'nun dişi ve erkek bireylerinin karaciğerindeki 16:0 ve dolayısıyla Σ SFA miktarı üremeden sonraki dönem olan temmuz ayında artmış, üremeden önceki dönem olan mart ayında azalmıştır. Buna karşılık, 18:1n-9 ve Σ MUFA miktarı her iki eşeyde üremeden sonraki dönem olan kasım ayında artarken temmuz ayında azalma göstermiştir. Balıklarda 20:4n-6 ve 22:6n-3 yağ asitleri ve beraberinde Σ PUFA miktarı en yüksek değere ocak ayında ulaşmıştır. Total PUFA yüzdesi dişilerde mart, erkeklerde de mayıs ayında azalmıştır. Veriler, mevsime ve üreme dönemine bağlı olarak, yağ asitlerinde meydana gelen değişikliklerin erkek ve dişi bireylerinde benzer olduklarını göstermektedir. Bir yıl boyunca Σ SFA'ler içinde 16:0 (dişilerde % 23.69-26.91; erkeklerde % 18.94-31.70), Σ MUFA'ler içinde 18:1n-9 (dişilerde % 14.92-26.66; erkeklerde % 14.69-27.62), Σ PUFA'ler arasında 22:6n-3 (dişilerde % 8.43-17.51; erkeklerde % 7.27-15.94) baskın olarak bulunan yağ asitleridir (Tablo 3 ve 4).

Dişilerde mayıs ve temmuzda en çok Σ SFA, kasım ve martta Σ MUFA, ocakta ise en çok Σ PUFA saptanmıştır. Erkeklerde temmuz ve eylül ayında en çok Σ SFA, kasımda en çok Σ MUFA, ocakta ise en çok Σ PUFA belirlenmiştir. Temmuz ayında en çok Σ SFA'in kasım ayında Σ MUFA'in ocak ayında Σ PUFA'in en çok bulunması her iki birey için ortak bulgulardır. *C. carpio*'nun dişi bireylerinde mevsime bağlı olarak karaciğer total yağ asitlerinde n-3/n-6 oranı 1.33 (mayıs)- 1.75 (mart); erkeklerde ise 1.35 (eylül)- 2.55 (mayıs) arasında değişmiştir (Tablo 3 ve 4).

Tablo 3. Dişi *C. carpio*'nun karaciğer total yağ asidi yüzdeleri

Yağ asidi	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
10:0§	-	-	0.01±0.01	-	-	-
12:0	0.02±0.02a	0.15±0.01b	-	0.10±0.09b	-	0.02±0.01a
13:0	0.43±0.12a	0.79±0.16b	0.50±0.12a	-	0.03±0.02c	-
14:0	1.92±0.11a	3.42±0.15b	1.38±0.10a	1.42±0.14a	0.81±0.55c	2.66±0.17ab
15:0	0.78±0.05a	1.54±0.13b	1.21±0.15b	0.68±0.03a	1.23±0.10b	0.65±0.03a
16:0	23.74±1.13a	26.91±1.15a	25.11±1.17a	23.69±1.13a	25.69±1.15a	24.17±1.13a
17:0	0.55±0.03a	0.68±0.03a	0.39±0.02b	1.09±0.15c	1.06±0.10c	0.34±0.01b
18:0	11.00±0.99a	7.90±0.54b	8.15±0.56b	4.95±0.33c	6.14±0.51b	4.23±0.30c
ΣS.F.A	38.44±1.30a	41.39±1.31a	36.75±1.29ab	31.93±1.25b	34.96±1.23b	32.07±1.21b
16:1n-7	7.00±0.57a	10.06±0.98b	5.05±0.35a	8.96±0.49a	5.57±0.35a	12.13±1.02b
18:1n-9	18.24±1.06a	14.92±1.04b	19.44±1.09a	26.66±1.15c	14.94±1.04b	24.00±1.13c
20:1n-9	0.68±0.03a	0.86±0.05a	2.44±0.12b	1.85±0.18ab	4.26±0.23c	1.68±0.10ab
ΣM.U.F.A.	25.92±1.15a	25.84±1.13a	26.93±1.16a	37.47±1.30b	24.77±1.17a	37.81±1.35b
18:2n-6	3.48±0.21a	3.92±0.22a	1.99±0.10b	1.18±0.19b	1.66±0.16b	2.75±0.15ab
18:3n-3	0.66±0.01a	1.22±0.10b	0.90±0.05ab	1.17±0.10b	0.28±0.01c	0.81±0.02ab
20:2n-6	0.74±0.03a	0.81±0.04a	0.45±0.04b	0.81±0.04a	0.41±0.03b	0.27±0.01c
20:3n-6	0.84±0.04a	0.52±0.03b	0.33±0.02c	0.57±0.03b	0.45±0.02b	0.64±0.03b
20:4n-6	10.18±0.99a	7.25±0.57b	11.57±0.97a	9.47±0.81a	13.14±1.02a	7.22±0.56b
20:5n-3	6.47±0.53a	7.42±0.54a	3.12±0.23b	4.18±0.28b	3.55±0.23b	5.50±0.24ab
22:5n-3	3.90±0.23a	3.11±0.24a	2.58±0.18b	4.01±0.24a	3.21±0.26a	1.04±0.10c
22:6n-3	9.27±0.67a	8.43±0.66a	15.28±1.03b	9.11±0.87a	17.51±1.05b	11.79±0.99a
ΣP.U.F.A	35.54±1.28a	32.68±1.27b	36.22±1.19a	30.50±1.09b	40.21±1.31c	30.02±1.09b
ω3	20.30±1.06a	20.18±1.07a	21.88±1.01a	18.47±1.03a	24.55±1.15a	19.14±1.05a
ω6	15.24±1.04a	12.50±1.04a	14.34±1.02a	12.03±1.05a	15.66±1.09a	10.88±0.99a
ω3/ω6	1.33	1.61	1.52	1.53	1.56	1.75

§ her satırda aynı harflerle belirlenen veriler P>0.05 olasılık düzeyinde birbirinden farklı değildir.

Tablo 4. Erkek *C. carpio*'nun karaciğer total yağ asidi yüzdeleri

Yağ asidi	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
10:0 [§]	0.22±0.05a	-	-	0.01±0.01b	-	-
12:0	0.09±0.05a	0.01±0.01b	-	0.04±0.03c	0.23±0.01d	0.04±0.03c
13:0	0.03±0.02a	0.02±0.02a	0.15±0.01b	0.09±0.06c	0.05±0.04d	0.84±0.02e
14:0	2.39±0.12a	1.89±0.13b	2.82±0.12a	1.73±0.13b	1.01±0.14b	1.75±0.15b
15:0	0.83±0.55a	1.40±0.15b	1.25±0.11b	0.35±0.01c	1.26±0.12b	0.79±0.02a
16:0	26.54±1.15a	31.70±1.19b	27.41±1.15a	25.66±1.14a	24.91±1.14a	18.94±1.13c
17:0	0.71±0.03a	0.31±0.02b	1.04±0.13c	0.67±0.02a	1.18±0.17c	0.87±0.04a
18:0	8.96±0.56a	10.49±0.92a	7.68±0.55a	5.12±0.15b	6.66±0.18b	3.76±0.12c
ΣS.F.A	39.77±1.32a	45.82±1.36b	40.35±1.32a	33.67±1.31c	35.30±1.31c	26.99±1.15d
16:1n-7	11.17±0.90a	5.04±0.15b	6.91±0.16b	13.05±1.03a	5.74±0.15b	12.46±1.02a
18:1n-9	26.00±1.15a	14.69±1.04b	22.31±1.14c	27.62±1.15a	17.55±1.07b	21.10±1.14c
20:1n-9	1.33±0.14a	0.99±0.07a	0.43±0.03b	2.18±0.14c	1.21±0.19a	1.96±0.16c
ΣM.U.F.A.	38.50±1.32a	20.72±1.15b	29.65±1.16c	42.85±1.32a	24.50±1.15b	35.52±1.31a
18:2n-6	2.63±0.14a	1.83±0.14b	4.96±0.16c	2.68±0.14a	3.77±0.13ac	3.59±0.13ac
18:3n-3	0.58±0.03a	0.42±0.12a	1.18±0.15b	0.27±0.02c	0.30±0.02c	1.71±0.14b
20:2n-6	0.25±0.01a	0.03±0.02b	0.53±0.02c	0.85±0.04d	1.10±0.13d	0.30±0.02a
20:3n-6	0.42±0.02a	0.15±0.01b	0.45±0.03a	0.54±0.04a	0.65±0.04a	0.68±0.04a
20:4n-6	2.79±0.13a	9.36±0.83b	6.74±0.52c	4.24±0.15c	10.25±0.92b	6.98±0.55c
20:5n-3	2.40±0.12a	3.16±0.14a	6.24±0.53b	3.03±0.14a	4.96±0.15b	5.90±0.16b
22:5n-3	1.91±0.11a	2.55±0.12b	2.53±0.12b	1.62±0.17a	4.19±0.14c	3.15±0.13bc
22:6n-3	10.65±0.93a	15.94±1.05b	7.27±0.56a	10.15±0.93a	14.88±1.04b	15.08±1.05b
ΣP.U.F.A	21.63±1.12a	33.44±1.31b	29.90±1.16c	23.38±1.16a	40.10±1.32d	37.39±1.32bd
ω3	15.54±1.05a	22.07±1.12b	17.22±1.07a	15.07±1.05a	24.33±1.15b	25.84±1.17b
ω6	6.09±0.17a	11.34±1.01b	12.68±1.04b	8.31±0.15a	15.77±1.05b	11.55±1.01b
ω3/ω6	2.55	1.94	1.35	1.81	1.37	2.23

§ her satırda aynı harflerle belirlenen veriler P>0.05 olasılık düzeyinde birbirinden farklı değildir.

Balıklar ile ilgili yapılan çalışmalar genellikle besini oluşturan balık kasıdır. Fakat balık karaciğeri de; PUFA'lerin başlıca organı olup fazla araştırılmamıştır (Ackman ve ark., 2002). Balık karaciğeri, görme ve büyüme problemleri gibi sorunların önlenmesi için gerekli olan yağların kaynağıdır (Njinkoué ve ark., 2002).

Karaciğer lipitlerinde, başlıca yağ asitleri benzerlik gösterir. İncelenen birçok balıkta doymuş yağ asitleri içinde en çok 16:0, tekli doymamışlar içinde 18:1n-9, çoklu doymamışlar içinde ise 22:6n-3 ve 20:5n-3 bulunmaktadır (Agren ve ark., 1987; Steffens ve Wirth, 1997; Njinkoué ve ark., 2002; Aras ve ark., 2003b; Sharma ve ark., 2009; Kaçar ve Başhan, 2017; Kaçar ve Başhan, 2021; Kaçar ve ark., 2021). Atatürk Baraj Gölü'nden topladığımız *C. carpio*'da da benzer sonuçlar saptanmıştır. Ancak karaciğerdeki kantitatif yağ asidi içeriği farklılıklar göstermektedir. Çek Cumhuriyeti'nde *C. carpio* karaciğerinde; 16:0, 16:1n-7, 18:1n-9, 18:3n-3, 20:5n-3 ve 22:6n-3 asitleri en fazla bulunan yağ asitleridir. Arakidonik asit yüzdesi düşük bulunmuştur (Kminkova ve ark., 2001).

Daha önce yapılan çalışmalarda çalışmamızla uyumlu olarak, 14:0, 18:0, 16:1n-7, 18:2n-6, 18:3n-3, 20:3n-6 ve 20:4n-6 asitler, daha az miktarda belirlenmiştir (Tufan ve ark., 2013; Misir ve ark., 2016; Kaçar ve Başhan, 2017).

Örenler Baraj Gölü'nden toplanan *C. carpio*'nun karaciğer dokusundaki n-3 yağ asitleri, sıcaklığın düştüğü kış mevsiminde maksimum oranda artmıştır (Karaçalı ve ark., 2011). *C. carpio*'nun her iki eşeyinde de sıcaklığın düştüğü kış mevsiminde PUFA'ların arttığı görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada benzer olarak aşırı doymamış yağ asitlerinin, doymuş yağ asitlerine göre daha fazla değişime uğradıkları belirlenmiştir. Bu değişimlerde, gonat gelişimi ve üreme periyotlarının etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Akpınar, 1986).

Aynı balığın kas dokusu (Kaçar ve Başhan 2021a) total lipit yağ asitleri bileşiminde majör yağ asitlerinin karaciğer dokusu yağ asitleri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Total PUFA'ların dişi bireylerinde karaciğer dokusunda tüm mevsimlerde kas dokuya oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Erkek balıklarda ise kasım ayı hariç diğer tüm mevsimlerde yine karaciğer dokusunda PUFA'ların daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Karaciğer dokusunda PUFA'nın hem erkek hem dişi bireylerde yüksek miktarda çıkması AA miktarının fazla olmasından ileri gelmiştir.

C. carpio gonat dokusunda (Kaçar ve Başhan 2021b) PUFA'ların dişi bireylerde kasım ve ocak ayında karaciğer dokusundaki PUFA'lara oranla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Erkek bireylerde ise gonat dokusu PUFA'ları karaciğere oranla temmuz ayı hariç her mevsimde yüksek bulunmuştur. Bu durum DHA miktarının gonat dokusunda dişilerde kasım ve ocak ayında, erkeklerde de temmuz haricinde her mevsimde yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

3.2. *C. carpio* Bireylerinin Karaciğer Fosfolipit ve Triaçilgliserol Yağ Asidi İçeriği

C. carpio'nun kas fosfolipit fraksiyonunda Σ SFA oranı, dişilerde, % 31.83-38.77; erkeklerde % 34.23-42.60; Σ MUFA dişilerde % 22.91-36.77; erkeklerde % 24.59-29.80; Σ PUFA dişilerde % 31.30-38.41; erkeklerde % 31.62-37.27 aralığında değişmiştir. Her iki eşeyde Σ SFA, üremeden önceki dönem olan mart ayında; Σ MUFA ise üreme sonrası dönem olan temmuz ayında azalma olduğu belirlenmiştir (Tablo 5 ve 6). Oleik asit ve dolayısıyla Σ MUFA dişilerde en fazla mart ayında, erkeklerde mayıs ayında fazla oranda olduğu görülmüştür. Total PUFA oranı, dişilerde ocak ve mart aylarında, erkeklerde mart, mayıs ve ocak aylarında azalmıştır. Diğer aylarda birbirine yakın olduğu görülmüştür. Aşırı doymamış yağ asitlerinden, 20:5n-3 oranı her iki bireyde dalgalanmalar göstermiştir. DHA, iki eşeyde de kasım ayında artma göstermiştir (Tablo 5 ve 6).

Tablo 5. Dişi *C. carpio*'nun karaciğer fosfolipit fraksiyonu yağ asidi yüzdeleri

Yağ asidi	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
14:0 [§]	1.44±0.10a	1.19±0.12a	1.09±0.13a	1.17±0.11a	0.74±0.06b	1.61±0.18a
15:0	0.88±0.55a	1.47±0.14a	1.09±0.11a	0.59±0.03b	1.48±0.11a	0.14±0.09c
16:0	25.44±1.13a	26.92±1.16a	23.76±1.12a	24.69±1.11a	28.86±1.14a	21.83±1.10b
17:0	0.27±0.01a	0.23±0.01a	0.41±0.02b	0.66±0.03b	1.21±0.12c	0.25±0.02a
18:0	10.74±0.98a	8.77±0.62a	9.29±0.71a	7.56±0.66b	6.04±0.59b	8.00±0.68a
∑S.F.A	38.77±1.32a	38.58±1.33a	35.64±1.36a	34.67±1.35a	38.33±1.34a	31.83±1.12b
16:1n-7	5.26±0.36a	3.94±0.21b	5.12±0.35a	5.09±0.36a	7.23±0.55c	8.26±0.58c
18:1n-9	18.33±1.11a	17.39±1.17a	21.23±1.13b	20.72±1.12b	19.91±1.10ab	26.08±1.14c
20:1n-9	0.74±0.05a	1.58±0.14b	0.76±0.05a	1.47±0.10b	2.24±0.21c	2.43±0.18c
∑M.U.F.A.	24.33±1.13a	22.91±1.12a	27.11±1.14b	27.28±1.15b	29.38±1.13b	36.77±1.31c
18:2n-6	2.49±0.12a	1.47±0.18b	1.32±0.17b	2.50±0.12a	1.04±0.16b	0.65±0.05c
18:3n-3	0.39±0.02a	0.19±0.01b	0.32±0.02a	0.25±0.02ab	0.25±0.02ab	0.05±0.03c
20:2n-6	0.66±0.04a	0.56±0.03a	0.68±0.03a	0.90±0.06b	0.45±0.03a	0.88±0.07b
20:3n-6	0.91±0.05a	1.00±0.10a	0.19±0.01b	0.77±0.06a	0.50±0.03c	0.59±0.03c
20:4n-6	11.39±0.98a	11.85±0.98a	12.97±0.99a	8.79±0.67b	11.82±0.99a	10.41±0.98a
20:5n-3	6.50±0.45a	5.61±0.43a	4.16±0.35a	4.90±0.38a	4.46±0.37a	3.46±0.35b
22:5n-3	4.26±0.38a	4.19±0.33a	4.85±0.36a	3.43±0.35a	2.12±0.11b	2.93±0.11a
22:6n-3	10.22±0.98a	13.54±0.95a	12.66±0.99a	16.46±1.09b	11.55±0.97a	12.33±1.01a
∑P.U.F.A	36.82±1.31a	38.41±1.32a	37.15±1.31a	38.00±1.33a	32.19±1.15b	31.30±1.18b
ω3	21.37±1.12a	23.53±1.13a	21.99±1.12a	25.04±1.13a	18.38±1.19b	18.77±1.10b
ω6	15.45±1.03a	14.88±1.06a	15.16±1.03a	12.96±0.97a	13.81±1.01a	12.53±0.99a
ω3/ω6	1.38	1.58	1.45	1.93	1.33	1.49

§ her satırda aynı harflerle belirlenen veriler P>0.05 olasılık düzeyinde birbirinden farklı değildir.

Tablo 6. Erkek *C. carpio*'nun karaciğer fosfolipit fraksiyonu yağ asidi yüzdeleri

Yağ asidi	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
14:0 [§]	1.73±0.10a	1.00±0.16b	2.08±0.12a	1.68±0.15a	0.89±0.06b	1.25±0.13b
15:0	0.86±0.06a	1.68±0.18b	1.29±0.11ab	0.60±0.04a	1.47±0.19b	0.61±0.05a
16:0	25.11±1.15a	29.15±1.18b	24.79±1.19a	24.50±1.17a	27.90±1.16b	24.23±1.15a
17:0	0.26±0.01a	0.20±0.02a	0.39±0.02a	0.31±0.03a	1.32±0.11b	0.75±0.02c
18:0	10.53±0.98a	10.57±0.95a	12.29±1.01a	9.40±0.86a	7.49±0.59b	7.39±0.58b
ΣS.F.A	38.49±1.30a	42.60±1.32b	40.84±1.31ab	36.49±1.29ac	39.07±1.33a	34.23±1.28c
16:1n-7	6.09±0.37a	5.74±0.29a	4.07±0.21a	5.11±0.25a	5.36±0.26a	6.20±0.35a
18:1n-9	22.90±1.13a	18.49±1.11a	19.56±1.16a	19.69±1.18a	22.00±1.13a	20.45±1.16a
20:1n-9	0.81±0.03a	0.36±0.02b	0.35±0.02b	1.95±0.16c	1.18±0.10a	1.62±0.15c
ΣM.U.F.A.	29.80±1.19a	24.59±1.15b	23.98±1.16b	26.75±1.13ab	29.54±1.18a	28.27±1.17a
18:2n-6	3.42±0.13a	0.39±0.02b	2.20±0.12a	2.21±0.17a	3.52±0.13a	1.67±0.10c
18:3n-3	0.89±0.45a	0.09±0.01b	0.37±0.13c	0.25±0.12c	0.06±0.01b	0.53±0.14ac
20:2n-6	0.02±0.01a	0.41±0.13b	0.70±0.30c	0.91±0.43c	1.07±0.16c	0.96±0.43c
20:3n-6	0.81±0.35a	0.37±0.25b	0.47±0.21b	0.67±0.27ab	0.59±0.26ab	0.57±0.22ab
20:4n-6	6.47±0.43a	10.24±0.99b	11.80±0.94b	10.14±0.96b	10.70±0.93b	10.63±0.99b
20:5n-3	2.31±0.12a	3.55±0.13a	3.36±0.11a	3.57±0.17a	3.43±0.13a	4.29±0.14b
22:5n-3	2.92±0.12a	2.07±0.12a	2.17±0.15a	2.28±0.18a	2.92±0.13a	3.73±0.19a
22:6n-3	14.78±1.04a	15.59±1.09a	14.01±1.06a	16.64±1.05a	10.00±0.99b	15.04±1.04a
ΣP.U.F.A	31.62±1.19a	32.71±1.14a	35.08±1.23b	36.67±1.17b	32.29±1.10a	37.42±1.14b
ω3	20.90±1.10a	21.30±1.18a	19.91±1.14a	22.74±1.11a	16.41±1.05b	23.59±1.12a
ω6	10.72±0.99a	11.41±1.01a	15.17±1.06b	13.93±1.03ab	15.88±1.04b	13.83±1.03ab
ω3/ω6	1.94	1.86	1.31	1.63	1.03	1.70

§ her satırda aynı harflerle belirlenen veriler P>0.05 olasılık düzeyinde birbirinden farklı değildir.

C. carpio'nun karaciğer lipit PL fraksiyonunda, eşeyler arasında belirli aylardaki yağ asitleri içeriklerinde benzerlik ve farklılıklar belirlenmiştir. Örneğin, dişilerde mayıs ve ocakta en çok ΣSFA, eylül ve kasımda ΣPUFA, mart ayında ise ΣMUFA bulunurken, erkek bireylerde; mayıs, temmuz, ve ocak aylarında ΣSFA, mart ayında ise ΣPUFA saptanmıştır. Fosfolipit fraksiyonu olmasına rağmen, özellikle erkek bireylerde üç ayda en çok ΣSFA'in bulunması oldukça ilginçtir. Dişilerde mart ayı hariç her iki bireyde benzer olan bulgu, diğer beş ayda ΣMUFA yüzdesinin en az bulunmasıdır.

Balığın, PL fraksiyonunda n-3/n-6 oranı dişilerde 1.33 (ocak)-1.93 (kasım); erkeklerde 1.03 (ocak)-1.94 (mayıs) aralığında saptanmıştır. Balığın her iki bireyinde en düşük oran, ocak ayında belirlenmiştir.

Hindistan'da çalışılan balıklarda, karaciğer PL'inde en çok 16:0, 18:1n-9, 18:2n-6, 18:3n-3, 20:4n-6, 20:5n-3, 22:6n-3 belirlenmiş ve total yağ asitleri toplamı da çoktan aza doğru ΣSFA, ΣPUFA ve ΣMUFA şeklinde bir sıralama göstermiştir (Ackman ve ark., 2002).

Ancak çalıştığımız balık türünün PL'inde çoğu aylarda en çok ΣPUFA saptanmıştır. Munzur Nehri'nden toplanan *Salmo trutta macrostigma*'nın erkek bireylerinin PL fraksiyonunda da en çok PUFA tespit edilmiştir (Kaçar ve ark., 2021).

Atatürk Baraj Gölü'nden alınan dişi ve erkek *Silurus triostegus*'un karaciğer dokusu (Kaçar ve Başhan, 2021) ile dişi *Mastacembelus simack*'ın PL fraksiyonunda da (Kaçar ve Başhan, 2015) 16:0, 18:1n-9, 20:4n-6, 20:5n-3 ve 22:6n-3 gibi bileşenlerin majör olduğu belirlenmiştir.

Gonat gelişiminde, çoğunlukla EPA ve DHA miktarı korunur. EPA ve DHA miktarlarının fazla değişmemesi, hücre membran yapısının ve fonksiyonu için gereklidir.

Çalışmamızda her iki eşyede EPA ve DHA miktarlarının mevsime bağlı olarak çok fazla farklılık göstermediği saptanmıştır. PL fraksiyonunda her iki eşyede de en çok PUFA tespit edilmiştir.

Dişi *C. carpio* kas dokusu PL fraksiyonunda (Kaçar ve Başhan 2021a) SFA oranının karaciğer dokusu ile benzerlik gösterdiği, PUFA oranının ise tüm mevsimlerde kas dokusunda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kasım ayı hariç diğer mevsimlerde DHA'nın kas dokusunda daha yüksek olduğu saptanmıştır. Erkek balıklarda da dişilerde olduğu gibi PUFA oranı karaciğere oranla daha yüksektir.

Dişi ve erkek *C. carpio* gonat dokusu PL fraksiyonunda (Kaçar ve Başhan 2021b) SFA oranının karaciğer dokusu ile benzer olduğu, PUFA ve DHA oranının bütün mevsimlerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

C. carpio'nun kas triaçilgliserol fraksiyonunda, Σ SFA oranı dişi bireylerde % 36.32-40.63; erkeklerde % 35.35-43.74; Σ MUFA oranı dişilerde % 35.38-45.63; erkeklerde % 29.10-39.71; Σ PUFA oranı dişilerde % 16.30-23.89; erkeklerde % 19.92-27.52 olarak saptanmıştır. Her iki bireyde Σ SFA oranı üreme sonrası dönem olan temmuz ayında artmış, üreme öncesi ve gonatların olgunlaştığı dönem olan mart ayında azalma göstermiştir. Total MUFA oranı, her iki bireyde kasım ayında maksimum seviyede bulunurken, temmuz ayında azalmıştır. Total PUFA oranı, erkek ve dişilerde temmuz ayında yükselmiştir. Bireysel yağ asitlerinden 18:1n-9, her iki eşyede temmuz ayında azalma göstermiştir (Tablo 7 ve 8).

Tablo 7. Dişi *C. carpio*'nun karaciğer triaçilgliserol fraksiyonu yağ asidi yüzdeleri

Yağ asidi	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
10:0 [§]	-	0.05±0.03a	0.48±0.03b	-	0.01±0.01c	-
12:0	0.16±0.01a	0.26±0.02b	0.21±0.01b	-	-	-
13:0	0.68±0.05a	0.61±0.05a	0.15±0.01b	1.19±0.11c	0.01±0.01d	-
14:0	3.31±0.12a	4.89±0.23a	3.72±0.12a	1.98±0.12b	2.94±0.14ab	2.21±0.14b
15:0	0.98±0.07a	1.53±0.11b	1.06±0.10a	0.85±0.54a	1.39±0.11b	0.14±0.07c
16:0	29.10±1.20a	26.40±1.15a	26.28±1.15a	26.79±1.15a	28.06±1.28a	29.07±1.27a
17:0	0.51±0.04a	1.18±0.11b	0.73±0.05a	1.43±0.12b	1.27±0.10b	0.19±0.01c
18:0	5.01±0.32a	5.76±0.36a	4.98±0.35a	4.09±0.39a	5.02±0.45a	4.71±0.35a
∑S.F.A	39.75±1.33a	40.63±1.31a	37.61±1.29a	36.33±1.23a	38.70±1.30a	36.32±1.29a
16:1n-7	12.78±0.99a	12.5±0.96a	11.62±0.98a	13.29±1.01a	8.14±0.72b	9.08±0.83b
18:1n-9	29.87±1.22a	21.76±1.09b	30.48±1.21a	30.35±1.27a	28.56±1.20a	31.15±1.29a
20:1n-9	1.20±0.13a	1.12±0.18a	1.97±0.15a	1.99±0.10a	1.34±0.16a	1.62±0.11a
∑M.U.F.A.	43.85±1.34a	35.38±1.29b	44.07±1.33a	45.63±1.38a	38.04±1.30b	41.85±1.35a
18:2n-6	4.66±0.33a	5.03±0.34a	3.04±0.29a	4.43±0.32a	2.48±0.16b	3.56±0.28a
18:3n-3	1.84±0.11a	1.62±0.10a	1.97±0.12a	1.05±0.14b	0.87±0.03b	2.07±0.12a
20:2n-6	0.33±0.02a	0.90±0.08b	0.27±0.03a	0.46±0.04c	1.09±0.10b	0.24±0.02a
20:3n-6	0.24±0.02a	0.48±0.03b	0.23±0.03a	0.25±0.02a	0.84±0.05c	0.09±0.03d
20:4n-6	1.57±0.10a	3.19±0.21b	3.76±0.21b	1.02±0.10a	5.51±0.23c	4.58±0.22c
20:5n-3	2.79±0.13a	4.79±0.24b	2.70±0.13a	4.33±0.24b	3.45±0.21ab	2.55±0.13a
22:5n-3	1.31±0.10a	2.69±0.13b	1.65±0.11a	0.57±0.03c	3.14±0.21b	2.20±0.15b
22:6n-3	3.56±0.21a	5.19±0.25b	4.61±0.24ab	5.83±0.25b	5.78±0.25b	6.45±0.26b
∑P.U.F.A	16.30±1.05a	23.89±1.13b	18.23±1.06a	17.94±1.05a	23.16±1.13b	21.74±1.10b
ω3	9.50±0.51a	14.29±1.04b	10.93±0.98a	11.78±0.99a	13.24±1.06b	13.27±1.03b
ω6	6.80±0.52a	9.60±0.66b	7.30±0.64a	6.16±0.52a	9.92±0.67b	8.47±0.65ab
ω3/ω6	1.39	1.48	1.49	1.91	1.33	1.56

§ her satırda aynı harflerle belirlenen veriler P>0.05 olasılık düzeyinde birbirinden farklı değildir.

Tablo 8. Erkek *C. carpio*'nun karaciğer triaçilgliserol fraksiyonu yağ asidi yüzdeleri

Yağ asidi	Mayıs(2008)	Temmuz(2008)	Eylül(2008)	Kasım(2008)	Ocak(2009)	Mart(2009)
10:0 [§]	0.21±0.12a	-	0.34±0.13a	0.03±0.02b	-	-
12:0	0.03±0.02a	0.02±0.01a	0.68±0.14b	-	0.23±0.02c	0.03±0.02a
13:0	0.50±0.04a	0.02±0.01b	0.30±0.03c	0.13±0.01d	0.05±0.01e	0.02±0.01b
14:0	1.14±0.10a	2.90±0.12b	4.53±0.14c	1.97±0.10a	3.29±0.13b	1.82±0.10a
15:0	0.10±0.05a	1.70±0.10b	1.32±0.10b	0.35±0.03c	1.19±0.10b	0.72±0.04d
16:0	29.25±1.18a	31.93±1.19a	31.42±1.19a	30.08±1.18a	30.37±1.18a	29.69±1.18a
17:0	0.58±0.03a	0.86±0.04b	0.47±0.02a	0.26±0.01c	1.03±0.10b	0.59±0.03a
18:0	5.21±0.15a	5.85±0.15a	4.68±0.14a	4.47±0.14a	5.98±0.15a	2.48±0.11b
ΣS.F.A	37.02±1.31a	43.28±1.38b	43.74±1.38b	37.29±1.31a	42.14±1.37b	35.35±1.29a
16:1n-7	7.78±0.50a	5.22±0.40a	7.99±0.56a	10.17±0.99b	8.23±0.67ab	10.85±0.99b
18:1n-9	26.80±1.15a	22.63±1.10b	27.12±1.16a	28.39±1.16a	27.06±1.16a	22.13±1.10b
20:1n-9	1.60±0.10a	1.25±0.10a	1.13±0.10a	1.15±0.10a	1.88±0.10a	1.63±0.10a
ΣM.U.F.A.	36.18±1.30a	29.10±1.21b	36.24±1.30a	39.71±1.32a	37.17±1.31a	34.61±1.29a
18:2n-6	5.68±0.43a	1.44±0.10b	2.73±0.12c	2.98±0.12c	4.06±0.14a	3.98±0.13a
18:3n-3	3.72±0.23a	0.67±0.03b	0.87±0.04b	0.31±0.02c	0.91±0.05b	2.17±0.12a
20:2n-6	0.55±0.02a	0.25±0.02b	0.64±0.03a	0.69±0.04a	0.66±0.04a	1.04±0.10c
20:3n-6	1.87±0.10a	0.46±0.02b	0.30±0.02b	0.38±0.02b	0.15±0.01c	0.63±0.03d
20:4n-6	2.72±0.12a	6.84±0.15b	3.55±0.13a	5.62±0.14b	2.86±0.12a	5.03±0.14b
20:5n-3	2.09±0.12a	2.18±0.12a	2.97±0.12a	2.38±0.12a	2.16±0.12a	4.04±0.14b
22:5n-3	1.66±0.10a	1.98±0.10a	1.44±0.10a	2.64±0.12b	1.56±0.10a	2.24±0.12b
22:6n-3	8.41±0.55a	13.70±1.03b	7.42±0.54a	7.90±0.54a	8.23±0.55a	10.88±0.99b
ΣP.U.F.A	26.70±1.15a	27.52±1.16a	19.92±1.04b	22.90±1.03b	20.59±1.02b	30.01±1.19a
ω3	15.88±1.05a	18.53±1.08a	12.70±1.03b	13.23±1.06b	12.86±1.01b	19.33±1.11a
ω6	10.82±0.99a	8.99±0.58a	7.22±0.55a	9.67±0.67a	7.73±0.56a	10.68±0.9a
ω3/ω6	1.46	2.06	1.75	1.36	1.66	1.80

§ her satırda aynı harflerle belirlenen veriler P>0.05 olasılık düzeyinde birbirinden farklı değildir.

Dişilerin karaciğer TAG fraksiyonunda, mayıs, eylül, kasım ve mart aylarında yüzde olarak en çok ΣMUFA, temmuz ayında ΣSFA; erkeklerde temmuz, eylül ve ocakta ΣSFA kasımda ΣMUFA bulunmuştur. Dişilerde ΣMUFA, erkeklerde ΣSFA'in baskın olduğu görülmektedir. Her iki bireyde, tüm aylarda yüzde olarak en az ΣPUFA'in olması ortak olan bulgudur (Tablo 7 ve 8). Triaçilgliserol fraksiyonu olduğu için, bu bulgu doğaldır.

C. carpio'nun karaciğer TAG fraksiyonunda n-3/n-6 oranı dişilerde 1.33 (ocak)- 1.91 (kasım); erkeklerde 1.36 (kasım)- 2.06 (temmuz) aralığında saptanmıştır.

Fosfolipit ve TAG fraksiyonunu karşılaştırdığımızda ise, 16:0 ve dolayısıyla, ΣSFA oranlarının benzer olduğu görülmektedir. Oysa bu bileşenlerin, TAG de daha fazla olması beklenmektedir. Oleik asit ve 16:1n-7 ve bu bileşenlere bağlı olarak, ΣMUFA yüzdeleri TAG fraksiyonunda, ΣPUFA oranları ise PL fraksiyonunda daha fazla bulunmuştur. Aşırı doymamış yağ asitlerinden 18:2n-6 ile 18:3n-3 TAG de; 18:0, 20:4n-6, 20:5n-3, 22:5n-3 ve 22:6n-3 ise PL fraksiyonunda daha fazla oranda saptanmıştır.

Eikosapentaenoik asit, 22:5n-3 ve 22:6n-3 gibi n-3 yağ asitlerinin PL fraksiyonunda fazla yüzdede bulunması, bu fraksiyonda n-3/n-6 oranını çok daha fazla olmasını gerektirir. Ancak, aynı fraksiyonda, n-6 yağ asitlerinden 20:4n-6'nın TAG fraksiyonuna oranla 4-5 kat fazla bulunması bu oranı düşürmüştür.

Dişi ve erkek *C. carpio* kas dokusu (Kaçar ve Başhan 2021a) ve gonat dokusu (Kaçar ve Başhan 2021b) karaciğer TAG fraksiyonunda SFA ve MUFA'ların yüksek oranda olduğu PUFA'ların ise az miktarda olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise; 16:0, 16:n-7 ve 18:1n-9 miktarlarının TAG fraksiyonunda yüksek olmasıdır.

Balıkların TAG'de en çok tekli doymamış yağ asitleri sonra doymuş yağ asitleri ondan sonra ise PUFA'lar gelir (Henderson ve Tocher, 1987). Buna göre, balık türlerinin başlıca SFA ve MUFA'leri depo lipitler olarak biriktirdikleri söylenebilir. Triaçilgliserolde monoenlerin yüksek oranda olmasının nedeni, 18:1n-9 oranının fazla olmasından kaynaklanır. Ayrıca bu fraksiyonda 20:5n-3 ile 22:6n-3 gibi n-3 bileşenlerin miktarı az olduğu için, n-3HUFA'ler düşük bulunmuştur (Cejas ve ark., 2003).

Baykal Gölü'ndeki *C. baicalensis*'in, karaciğer nötral lipitlerini en çok MUFA'lar oluşturur. Bunu Σ SFA, izlemiş en az Σ PUFA'ler oluşturur. Total MUFA'ler içinde en çok 18:1n-9, SFA'lerden ise 16:0 en çok belirlenmiştir. Diğer başlıca yağ asitleri 16:1n-7, 18:1n-7 ve 20:5n-3'tir (Kozlova ve Khotimchenko, 2000).

Hindistan'da çalışılan balıklarda, karaciğer TAG içeriğinde doymuş yağ asitleri içinde 16:0, 18:0, tekli doymamış yağ asitlerinden, 18:1n-9, 16:1n-7, çoklu doymamış yağ asitlerinde de 18:2n-6, 18:3n-3, 20:4n-6, 20:5 n-3, 22:6n-3 fazla miktarda tespit edilmiştir (Ackman ve ark., 2002).

Atatürk Baraj Gölü'nde dişi ve erkek *Silurus triostegus*'un karaciğer dokusu TAG fraksiyonunda da 16:0, 18:1n-9, 16:1n-7, 18:2n-2, 18:3n-3, 20:4n-6, 20:5n-3 ve 22:6n-3 gibi bileşenlerin majör olduğu belirlenmiştir (Kaçar ve Başhan, 2021).

Munzur Nehri'nden toplanan *Salmo trutta macrostigma*'nın erkek bireylerinin karaciğer dokusu TAG fraksiyonunda genellikle en çok SFA tespit edilmiştir (Kaçar ve ark., 2021).

Atatürk Baraj Gölü'nden toplanan dişi *Mastacembelus simack*'ın karaciğer dokusu TAG fraksiyonunda tüm mevsimlerde SFA en fazla belirlenmiştir (Kaçar ve Başhan, 2015). Görüldüğü gibi, balıkların karaciğer lipit TAG'ünde en çok bulunan bileşenler farklı olabilmektedir. Örneğin, Baykal Gölü'ndeki ergin dişi *C. baicalensis*'te en çok Σ MUFA, Hindistan'daki balıklarda ise Σ SFA bulunmaktadır. Çalışmamızda incelediğimiz türde de, birçok ayda en çok Σ MUFA, bir kısmında ise Σ SFA bulunmuştur. Bu veriler, kasta olduğu gibi balık karaciğer lipit TAG'lerinde Σ MUFA ve Σ SFA'lerin daha fazla oranda biriktiğini göstermektedir. Bu fraksiyonda bulunan major yağ asitleri balıklar arasında benzerlik gösterir. Çalışılan balıklar ile bizim örneklerde de en çok, doymuş yağ

asitleri içinde 16:0, tekli doymamışlarda 16:1n-7 ile 18:1n-9, çoklu doymamış yağ asitleri arasında 18:2n-6 ve 18:3n-3 bulunmaktadır.

Hazel (1979), Gökkuşluğu alabalığının karaciğer TAG'ünde n-3 ve n-6PUFA'ı oluşturan yağ asitlerinin, sıcaklığın azalmasıyla arttığını belirtmiştir. Çalıştığımız türde de benzer bir sonuç saptanmamıştır. Bu durum, balıkların yaşamış olduğu su sıcaklığından ileri gelebilir. Alabalıklar, soğuk sularda yaşadıklarından dolayı böyle bir adaptasyon göstermeleri de doğaldır. *S. asotus*'un yumurtlama mevsimi esnasında karaciğer TAG'ünde n-7MUFA'lerin miktarı yüksek bulunmuştur. Kültür Kedi balığının karaciğerindeki lipit içeriğinde mevsime bağlı bir fark görülmemiştir. Balığın karaciğerdeki AA miktarı; yazın kışa göre daha yüksek saptanmıştır. Bu veriler doğrultusunda balıkta lipit metabolizmasının yumurtlamaya ve mevsime bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Shirai ve Wada, 2001). Çalıştığımız balık türünün karaciğer lipit TAG'ünde, mart ayında (üremeden hemen önce ve gonatların olgunlaştığı dönem) 16:0 ve Σ SFA; Σ MUFA yüzdesi azalmıştır. Bu bileşenler üreme için gonada mobilize olduklarından dolayı miktarları düşmüş olabilir.

4. Sonuç

Sonuç olarak, örneklerimizin kas PL ve TAG'ündeki kalitatif yağ asidi içeriğinin, çalışılan diğer tatlısu balıklarına benzediğini, kantitatif içeriğin ise balıklarda farklı olduğunu söyleyebiliriz. Bunun başlıca nedenleri, besin, sıcaklık, balığın yakalandığı lokalite veya coğrafik bölge gibi faktörler olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma DÜBAP tarafından desteklenmiştir (Proje No: 08-FF07).

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

Kaynaklar

- Ackman, R. G., Mcleod, C., Rakshit, S., and Mısra, K. K., (2002). Lipids and fatty acids of five freshwater food fishes of India. *Journal of Food Lipids*, 9 (2), 127-145.
- Agren, J., Mute, P., Hanninen, O., Herranen, J., and Penttila, I., (1987). Seasonal variation of lipid fatty acids of Boreal freshwater fish species. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 88 B, 905-909.
- Akpınar, M.A., (1986). *Cyprinus carpio* L. (Osteichthyes: Cyprinidae)'nin karaciğer yağ asitlerinin mevsimsel değişimi. *Doğa TU Biyoloji*, 10(3),232-239.
- Aras, N. M., Haliloğlu, H. I., Ayık, Ö., and Yetim, H., (2003). Comparison of fatty acid profiles of different tissues of mature trout (*Salmo trutta labrax*, Pallas, 1811) caught from Kazandere Creek in the Çoruh Region, Erzurum, Turkey. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Science*, 27, 311-316.
- Cejas, J.R., Almansa, E., Villamandos, J.E., Badia, P., Bolanos, A., and Lorenzo, A., (2003). Lipid and fatty acid composition of ovaries from wild fish and ovaries and eggs from captive fish of white sea bream (*Diplodus sargus*). *Aquaculture*, 216(1-4), 299-313.
- Crowford, R. H., Cusack, R. R., and Parlee, T. R., (1986). Lipid content and energy expenditure in the spawning migration of alewife (*Alosa pseudoharengus*) and blueback herring (*Alosa aestivalis*). *Canadian Journal of Zoology*, 64, 1902-1907.
- Folch, J., Lees, M., and Sladane-Stanley, G. H. A., (1957). Simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *The Journal of Biological Chemistry*, 226, 497-509.
- Halver, J. E., (1989). Fish Nutrition. Academic Press, Inc. 2nd Edition, p.798. New York.
- Hazel, J. R., (1979). The influence of temperature adaptation on the composition of the neutral lipid fraction of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) liver. *Journal of Experimental Zoology*, 207, 33-41.
- Henderson, R.J., and Tocher, D.R., (1987). The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. *Progress in Lipid Research*, 26, 281-347.
- Jacquot, R. 1961. Organic constituents of fish and other aquatic animals. Fish as food. Borgstrom. G. (Ed.). Academic Press, p. 145-209. New York and London.
- Johansson, L., Kiessling, A., Kiessling, K. H., and Berglund, L., (2000). Effects of altered ration levels on sensory characteristics, lipid content and fatty acid composition of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) their intrinsic variation and practical implications. *Food Quality and Preference*, 11 (3), 247-254.
- Kaçar, S., and Başhan, M., (2015). Seasonal variations on the fatty acid composition of phospholipid and triacylglycerol in gonad and liver of *Mastacembelus simack*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92 (9), 1313-1320.
- Kaçar, S., and Başhan, M., (2017). Variations in the fatty acid compositions of the liver and gonad tissue of spiny eel (*Mastacembelus mastacembelus*) from Atatürk Dam Lake. *Turkish Journal of Biochemistry*, 42(6), 617-623.
- Kaçar, S., Kayhan, H., and Başhan, M., (2021). Seasonal effects of the fatty acid composition of phospholipid and triacylglycerol in muscle and liver of male *Salmo trutta macrostigma*. *Grasas y Aceites*, 72 (4), e435.
- Kaçar, S., and Başhan, M., (2021). Comparative study of lipid and fatty acid profile in liver tissues of male and female *Silurus triostegus* during the catching seasons. *Aquatic Sciences and Engineering*, 36(4): 1-9.
- Kaçar, S., and Başhan M. (2021a). Atatürk Baraj Gölü'ndeki *Cyprinus carpio* (Linnaeus, 1758)'nin kas dokusu yağ asidi içeriğinin mevsimsel değişimi. *Fen Bilimleri ve Matematikte Araştırma ve Değerlendirmeler – II. Gece kitablığı*.
- Kaçar, S., and Başhan M. (2021b). *Cyprinus carpio* gonat dokusu yağ asidi içeriğinin mevsimsel değişimi. *Fen Bilimleri ve Matematikte Araştırma ve Değerlendirmeler – I. Gece kitablığı*.
- Karaçalı, M., Bulut, S., Konuk, M., and Solak, K., (2011) Seasonal variations in fatty acid composition of different tissues of mirror carp, *Cyprinus Carpio*, in Örenler Dam Lake, Afyonkarahisar, Turkey, *International Journal of Food Properties*, 14:5, 1007-1017.
- Kayhan, H., Başhan, M., and Kaçar, S., (2015). Seasonal variations in the fatty acid composition of phospholipids and triacylglycerols of brown trout. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116 (5),738-744.
- Kiessling, A., Pickova, J., Johansson, L., Asgard, T., Storebakken, T., and Kiessling, K. H., (2001). Changes in fatty acid composition in muscle and adipose tissue of farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in Relation to Ration and Age. *Food Chemistry*, 73, 271-284.

- Kminkova, M., Winterova, R., and Kucera, J., (2001). Fatty acids in lipids of carp (*Cyprinus carpio*) tissues. *Czech Journal of Food Science*, 19: 177-181.
- Kozlova, T. A., and Khotimchenko, S. V., (2000). Lipids and fatty acids of two pelagic cottoid fishes (*Comephorus* spp.) endemic to Lake Baikal. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 126 B, 477-485.
- Misir, G.B., Tufan, B., and Köse, S., (2016). Variations in total lipid and fatty acid contents of edible muscle, liver, and roes of spotless shad, *Alosa immaculata*, during catching season in Black Sea, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 25(1), 2-14.
- Neuhaus, O. W., and Halver, J. C., (1969). *Fish in Research*, Academic Press. p.135. New York.
- Njinkoué, J-M., Barnathan, G., Miralles, J., Gaydou, E. M., and Samb, A., (2002). Lipids and fatty acids in muscle, liver and skin of three edible fish from the Senegalese coast: *Sardinella maderensis*, *Sardinella aurita* and *Cephalopholis taeniops*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 131 B, 395-402.
- Rincon-Sanchez, A. R., Hernandez, A., Lopez, M. L., and Mendoza-Figueroa, T., (1992). Synthesis and secretion of lipids by long-term cultures of female rat hepatocytes. *Biology of the Cell*, 76, 131-138.
- Rodriguez, C., Acosta, C., Badia, P., Cejas, J. R., Santamaria, F. J., and Lorenzo, A., (2004). Assessment of lipid and essential fatty acids requirements of black seabream (*Spondyliosoma cantharus*) by comparison of lipid composition in muscle and liver of wild and captive adult fish. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 139 B, 619-629.
- Sharma, P., Vikas, K., Sinha, A. K., Jayant, R., Kithsiri, H. M. P., and Gudipati, V., (2009). Comparative fatty acid profiles of wild and farmed tropical freshwater fish rohu (*Labeo rohita*). *Fish Physiology and Biochemistry*, 36 (3), 411-417.
- Shirai, N., and Wada, S., (2001). Seasonal variation of fatty acid composition of phosphatidylinositol in the dorsal meat, liver and ovary of cultured Japanese catfish *Silurus asotus*. *Fisheries Science*, 67, 386-388.
- Suzuki, H., Okazaki, K., Hayakawa, S., Wada, S., and Tamura, S., (1986). Influence of commercial dietary fatty acids on PUFA of cultured freshwater fish and comparison with those of wild fish of the same species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34, 58-60.
- Steffens, W., and Wirth, M., (1997). Cyprinids as a valuable source of essential fatty acids for human health: A Review. *Asian Fisheries Science*, 10, 83-90.
- Tufan, B., Koral, S, and Köse, S., (2013). The variations in proximate chemical composition and fatty acid profile in different parts of the thornback ray (*Raja clavata*) caught from Black Sea, Turkey, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 22(1), 83-95.
- Watanabe, T., (1982). Lipid nutrition in fish. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 73 B, 3-15.
- Yılmaz, Ö., Konar, V., ve Çelik, S., (1995). Elazığ Hazar Gölü'ndeki *Capoeta capoeta umbla*'nın dişi ve erkek bireylerinde bazı dokularının total lipid ve yağ asidi bileşimleri. *Biyokimya Dergisi*, 20, 31-42.

Doğu Karadeniz Bölgesi Sahil Otoyol Çevresindeki Karayosunlarında Trafik Kaynaklı Ağır Metal Analizleri

Bahadır KOZ¹, Selim KAYA^{2*}

Öz

Bu çalışmanın amacı; Giresun-Samsun otoyol çevresindeki karayosunları kullanılarak Trafik kaynaklı ağır metal kirliliğini belirleyebilmektir. Karayosunları, ağır metalleri biriktirebilme yeteneğinden dolayı, ağır metal hava kirliliğinin belirlenmesinde oldukça uygun biyoindikatörlerdir. Türkiye'nin Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan Giresun-Samsun otoyolu çevresindeki karayosunlarının ağır metal analizleri Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer (ICP-MS) cihazı kullanılarak belirlendi. Karayosunlarının kalitatif analizleri neticesinde Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co olduğu belirlendi. Şehir merkezlerinden toplanan karayosunlarındaki konsantrasyon değerleri sırasıyla 15.12, 6087.31, 301.12, 27.80, 74.20, 38.48, 56.69, 19.40 ve 9.10, mg/kg olarak belirlenirken, şehirler arasından toplanan karayosunlarının ağır metal konsantrasyonları ise 15.56, 4751.23, 247.93, 28.03, 83.71, 33.72, 48.38, 17.20 ve 6.97 mg/kg olarak belirlendi. Genelde karayosunlarında, Krom(Cr), Demir(Fe), Mangan(Mn), Vanadyum(V), Çinko(Zn), Bakır(Cu), Nikel(Ni), Kurşun(Pb) ve Kobalt(Co)'ün konsantrasyonlarının 2006 ve 2017 yılları arasında azaldığı görüldü. Fakat bu azalmaya rağmen karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonları hala yüksektir.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, Analiz, ICP-MS, Karayosunu, Trafik.

Traffic Induced Heavy Metal Analysis in Mosses Around the Coastal Highway in the Eastern Black Sea Region

Abstract

The aim of this study; To determine heavy metal pollution caused by traffic by using moss around Giresun-Samsun highway. Because of their ability to accumulate heavy metals, mosses are especially suitable to monitor heavy metal airborne pollution. The heavy metal analysis of mosses in the East Black Sea region of Turkey is determined using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS) spectrometry method. A qualitative moss analysis has shown that the samples contained Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb and Co. While the mean concentration values of Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co. in the moss samples collected from city centers are determined 15.12, 6087.31, 301.12, 27.80, 74.20, 38.48, 56.69, 19.40 and 9.10, mg/kg mg/kg, the mean concentration values in the moss samples collected from the city intervals are found 15.56, 4751.23, 247.93, 28.03, 83.71, 33.72, 48.38, 17.20 ve 6.97 mg/kg, respectively. In general, the concentration of Chromium(Cr), Iron(Fe), Manganese(Mn), Vanadium(V), Zinc(Zn), Copper(Cu), Nickel(Ni), Lead(Pb) and Cobalt(Co), in mosses decreased between 2006 and 2017. However, despite this decrease, heavy metal concentrations in mosses are still high.

Keywords: Analysis, Heavy metal, ICP-MS, Moss, Traffic.

¹Giresun Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 28100 Giresun, Türkiye, bahadirkoz@yahoo.com

²Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 29100 Gümüşhane, Türkiye, selimkaya@gumushane.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3264-0144>

²<https://orcid.org/0000-0001-7477-3522>

1. Giriş

Ağır metaller çevreye, volkanik patlamalar, kozmik ve toprak tozları, bitki yangınları ve okyanuslardan gelen tuz spreileri gibi doğal kaynaklardan ve petrokimya endüstrisi, demir-çelik fabrikaları, gübre fabrikaları, kömürle çalışan termik santraller ve araç trafiği gibi doğal olmayan, insan yapımı çeşitli kaynaklardan verilmektedir (US Government Printing Office, Washington, DC; 2001). Markert ve arkadaşlarına göre; çevredeki ağır metallerin çoğu insan kaynaklıdır (Markert ve ark., 2003). Dünyanın birçok bölgesinde olduğu gibi Türkiye'deki motorlu araç sayısı da son 10 yıl esansında yaklaşık %75 civarında artış kaydetmiştir. Bundan dolayı, insan nüfusunun yoğun olduğu bölgelerdeki havadaki ağır metallerin takip edilmesi, önemli bir faaliyet haline dönüşmüştür.

Son 30-40 yılda hava kirliliğinin monitörlenmesi çalışmaları giderek artmıştır. Havadaki kirliliğin ölçümlerindeki yüksek maliyetlerden dolayı alternatif çözümler geliştirilmiştir. Biyomonitörleme çalışmaları, Wolterbeek tarafından, organizmalar veya biyomateryaller kullanılarak biyosferin içeriği hakkında bilgi elde etmek amacıyla kullanılan etkili ve doğal bir metodoloji olarak önerilmiştir (Wolterbeek, 2002). Kormofitlerin aksine, karayosunları küçük, vasküler olmayan bitkilerdir ve çoğunlukla kütükülün yanı sıra substratta istenmeyen metalleri dışarıda bırakmak için bir bariyer işlevi görebilen kökler de yoktur. Karayosunlarının su ve besin maddelerini havadan almaktadır.(Sassman ve ark., 2015).

1993 yılından beri ABD ve Kanada kurşunsuz benzin kullanmaktadır. Bazı ülkeler daha buna benzer kurallar çıkartmışlar (Dockery, 2001). Massadeh ve Snook'a göre, bu tür düzenlemeler ve sosyal çevre bilincinin artması, 1970'lerin sonundan itibaren ABD ve Batı Avrupa'da Kurşun emisyon oranlarında ve ortamın hava konsantrasyonlarında çok önemli iyileşmelerin görülmesini de beraberinde getirmiştir (Massadeh ve Snook, 2002).

LPG (Sıvılaştırılmış petrol gazı), son yıllarda artan oranda, normal benzin ve kurşunlu benzinin yerini almaya başlamıştır. 2003 yılında bildirilen verilere göre, kurşunlu benzin, LPG ve kurşunsuz benzin sırasıyla, %39, %36 ve %25 tüketim oranlarına sahiptir (<http://www.cevreorman.gov.tr/moz> (AccessedFebruary 15, 2006). 2018 yılı Türkiye verilere göre; kurşunlu benzin, motorin, kurşunsuz benzin ve LPG petrol tüketim oranları sırasıyla %0, %33,8, %26,7 ve %39,1 olarak verilmektedir (<http://www.tuik.gov.tr> ; AccessedFebruary 28, 2018). Ayrıca, Türkiye'de 2007 yılında araçlarda kurşunlu benzin kullanımının yasaklandığı belirtilmelidir.

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'de Giresun-Samsun karayolu çevresindeki karayosunlarında son 11 yılda, ICP-MS analizi ile ağır metal konsantrasyonlarındaki değişimi belirlemektir. Elde edilen sonuçlar, son yıllarda Avrupa genelinde azalan ağır metal konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında, Türkiye'de ki araçlarda kurşunsuz benzin kullanılmasının ağır metal kirliliği üzerindeki etkileri daha iyi anlaşılmaktadır (Ilyın ve ark., 2005).

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma alanı

Bu çalışma kapsamında Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesi araştırma alanı olarak belirlenmiştir. Giresun-Samsun karayolunun uzunluğu 200 km'dir. Bölgede 3 il ve 9 İlçe bulunmaktadır. Zechmeister ve ark. (2003), yapmış olduğu çalışmadan çıkan sonuca göre; Karayosunları çevre kirliliğinin izlenmesinde kullanılan biyomonitörlerdendir. Bu nedenle, kirli alanlarda çok nadir görülmektedirler, kirli alanlardan kaçmaktadırlar. Çalışma alanındaki az miktarda karayosunu bulunması, bölge havasının kirli olmasından kaynaklanıyor olabilir. Kontrol bölgesi olarak seçilen Artvin İli, Şavşat ilçesi, Savaş köyü ise insan kaynaklı kirlilikten uzaktır.

2.2. Örnekleme ve Hazırlama

Tablo 1'de görüldüğü gibi, Ağustos 2017'de Giresun-Samsun karayolu boyunca 9 merkez ve 16 merkezler arası istasyondan karayosunu örnekleri toplanmıştır. Örneklerin konumu ve habitatları hakkında bazı notlar alındıktan sonra numuneler polietilen torbalara konuldu. Örneklerin mikroskopik incelemeleri laboratuvarında mikroskopla yapılmıştır. Karayosunları; Smith tarafından yazılan Moss Flora İngiltere ve İrlanda (Smith, 2004), Frey ve diğerleri tarafından yazılan Flora dei Muschi D'Italia ve Die Moos-und Farnpflanzen Europas (Frey ve ark., 1985), Pedrotti tarafından yazılan (Pedrotti, 2001) flora kitaplardan yararlanarak tür teşhisleri gerçekleştirilmiştir. Element kompozisyonunu belirlemek için tüm numuneler ICP-MS spektrometresi ile analiz edildi.

2.3. Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) analizleri

6 ml nitrik asit ve 2 ml hidrojen peroksit ile birlikte 1 gr numune mikrodalga çözme sisteminde çözüldü (CEM MAR SX, 240/50, ABD). Daha sonra elde edilen tortu 10 ml'lik balon jodede (Turkmen ve Dura., 2016) damıtılmış su ile seyreltildi. Analizden önce örnekler, 0.45 µm'lik bir filtreden süzüldü. Kalibrasyon standartları, Çok-elementli standartlara göre hazırlanmıştır (Merck, Darmstadt, Almanya). Geri kazanımların yüzdesi Ni için 93, Cu için 104, Cr için 113, Zn için 102, Cd için 91 ve Pb için 115 idi. Örnekler, mg.kg⁻¹ yaş ağırlık olarak bir ICP-MS (BRUKER 820-MS, Almanya) kullanılarak ağır metaller için üç kez analiz edildi (Turkmen ve Dura., 2016). Bu çalışmada yer alan ICP-MS cihazının çalışma koşulları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Giresun-Samsun otoyolundaki istasyonların tanımlanması

Lokasyon	Karayosunu Tür İsimleri	Ortalama Araç Sayısı (2006)	Ortalama Araç Sayısı (2017)	Nüfus (2005)	Nüfus (2017)
Keşap-Giresun	<i>Amblystegiumvarium</i>	6350	19627		
Giresun	<i>Eurhynchiumstriatum</i>	19351	27001	83686	134937
Giresun-Bulancak	<i>Plagiotheciumsucculentum</i>	11463	22408		
Bulancak	<i>Leucodonsciuroides</i>	11354	19074	32182	65024
Bulancak-Piraziz	<i>Scleropodiumpurum</i>	11463	18359		
Piraziz-Gülyalı	<i>Scleropodiumpurum</i>	8235	16350		
Gülyalı-Ordu	<i>Homalotheciumsericeum</i>	7984	17344		
Ordu	<i>Ctenidiummolluscum</i>	23456	30966	112525	213582
Ordu-Perşembe	<i>Hypnumcupressiforme</i>	10430	19838		
Perşembe-Fatsa	<i>Ctenidiummolluscum</i>	8646	14726		
Fatsa	<i>Brachytheciummildeanum</i>	8875	20929	63721	117526
Fatsa-Ünye	<i>Ctenidiummolluscum</i>	9402	16332		
Ünye	<i>Ctenidiummolluscum</i>	9847	20640	61552	125722
Terme	<i>Homalotheciumsericeum</i>	9342	21093	25052	71196
Terme-Çarşamba	<i>Leucodonsciuroides</i>	8424	19504		
Çarşamba	<i>Brachytheciumalbicans</i>	13245	32084	49189	137576
Çarşamba-Tekkeköy	<i>Brachytheciummildeanum</i>	14977	27769		
Tekkeköy-Samsun	<i>Amblystegiumvarium</i>	35716	47303		
Samsun	<i>Hypnumcupressiforme</i>	40004	62683	363180	625890
Kavak-Samsun	<i>Tortellafragilis</i>	9750	30833		

Tablo 2. ICP-MS Spektrometresine ait çalışma parametreleri ve ayarları

Parameters	Settings	Parameters	Settings
Plasma flow	18.0 (l/min)	Corner lens	-193 (volt)
Auxiliary flow	1.80 (l/min)	Left mirror lens	45 (volt)
Nebulizer flow	0.90 (l/min)	Right mirror lens	33 (volt)
Sheath gas	0.15 (l/min)	Bottom mirror lens	38 (volt)
CRI gas He	160 (ml/min)	Entrance lens	-1 (volt)
CRI gas H2	100 (ml/min)	Fringe bias	2.5 (volt)
RF power	1.40 (kW)	Entrance plate	-39 (volt)
Sampling depth	6.5 (mm)	Pole bias	0 (volt)
Pump rate	4 (rpm)	Scan mode	Peak hopping
Stabilization delay	15 (s)	Dwell time	20 (ms)
Spray chamber	3 (°C)	Points per peak	1
First extraction lens	-1 (volt)	Scans/Replicate	50
Second extraction lens	-180 (volt)	Replicates/Sample	3
Third extraction lens	-226 (volt)		

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 3’de Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Coortalama yoğunluk değerleri mg.kg-1 cinsinden sırasıyla 15.40, 5232.22, 267.08, 27.95, 80.29, 35.43, 51.37, 17.99 ve 7.73 olarak verilmiştir. Beklendiği gibi, kontrol bölgesindeki karayosunu numunelerindeki elementlerin konsantrasyonları, çalışma bölgesindeki toplananlardan çok daha düşüktür.

Tablo 4’de görüldüğü gibi Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb elementlerinin ortalama konsantrasyonları en yüksek şehir merkezlerinde belirlenmişken, V, Cr, Zn’nin ortalama yoğunlukları ise şehirlerarasından toplanan karayosunlarında azda olsa daha yüksek belirlenmiştir. Şehir merkezlerinden toplanan karayosunlarının Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co olduğu belirlendi.Şehir merkezlerinden toplanan karayosunlarındaki konsantrasyon değerleri sırasıyla 15.12, 6087.31, 301.12, 27.80, 74.20, 38.48, 56.69, 19.40 ve 9.10, mg/kg olarak belirlenirken, şehirler arasından toplanan karayosunlarının ağır metal konsantrasyonları ise 15.56, 4751.23, 247.93, 28.03, 83.71, 33.72, 48.38, 17.20 ve 6.97 mg/kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kontrol bölgesinden toplanan karayosunlarının Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co ortalama konsantrasyonları ise 15.07, 2908.40, 209.17, 5.01, 23.76, 11.84, 34.57, 3.22 ve 3.62 mg.kg⁻¹’dir.

Tablo 1’e göre 2006 yılında 12.227.393 olan Türkiye’deki araç sayısı, 2017 yılında 21.090.424’e yükselmiştir. 2006 yılında 69.729.967 olan Türkiye nüfusu 2017 yılında 80.810.525’e yükselmiştir

(<http://www.tuik.gov.tr> (Accessed February 28, 2018)). Bununla birlikte, 2006 ile 2017 yılları arasında karayosunlarda krom, demir, manganez, vanadyum, çinko, bakır, nikel, kurşun ve kobalt, konsantrasyonu ortalama değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Benzer bir durum Avrupa'da da görülmektedir (Harmens ve ark., 2007) ve (Harmens ve ark., 2008). Thöni ve diğerlerine göre (Thöni ve ark., 2011), 1990 ve 2005 yılları arasında, Bulgaristan'daki karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonlarında önemli düşüşler olmasına rağmen, karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonları hala yüksek seviyelerdedir. Araç trafiği hem partikül boyutu hem de ağır metaller için önemli bir kaynaktır (Thorpe ve Harrison., 2008). Trafik kaynaklı ağır metaller, petrol, dizel motorlar, lastik aşınması, fren balataları, korozyondan kaynaklanan malzemeler gibi birçok faktörden çevreye verilmektedir.

Bununla birlikte; araçlardaki dur-kalk-git trafiği, trafikle ilişkili ağır metal kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisidir. Westerlund ve Johansson'a göre (Westerlund ve Johansson., 2002); Cu ve Pb emisyonu 5 ila 9 kat daha fazla dur-kalk ile ilişkili fren aşınmasından dolayı çevreye verilmektedir.

Şehir merkezlerinden toplanan örneklerdeki Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb'un ortalama konsantrasyonları, şehirlerarasına göre yüksek olmakla birlikte, Pb ortalamaları arasındaki farkın çok yüksek olmadığı görülmüştür. Bu durum, kentleşmenin kıyıya yakın bir yerde yoğunlaşması nedeniyle çalışma alanında kent merkezleri ile merkez aralıklarının birbirine oldukça yakın olmasından dolayıdır. En yüksek Pb değerlerine Samsun şehir merkezinde rastlanmıştır. Çalışma alanındaki temel kurşun kaynakları araçlarda kurşunlu benzinin kullanılmasıdır. Kurşun, çocukların zekâ gelişimini olumsuz etkiler ve yetişkinlerde kardiyovasküler hastalıklara neden olur (Communities of the European Commission, 2002).

Trafikle ilişkili bakır ve çinko kaynağı fren ve lastiklerdir (Zechmeister ve ark., 2005). Hulskotte ve ark., Hollanda'daki atmosferik Cu emisyonlarının %80'inden fren aşınmasının sorumlu olabileceğini ve dur-kalk trafiğinin Cu ve Zn fren aşınma emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunduğunu belirttiler (Hulskotte ve ark., 2007).

Çevreye, Cu, Zn ve Co otomobillerden ve kamyonlardan verilmektedir (Gary ve ark., 2000). Yer kabuğunda da Krom, Manganez, Demir ve Nikel bulunur. Bu ağır metalleri içeren tehlikeli atık sahalarının yakınında yaşayan insanlar bu kimyasalların yüksek seviyelerine maruz kalabilirler. Kobaltın akut toksisitesi, astım ve pnömonidahlı olmak üzere akciğerleri etkileyebilir. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC), kobalt ve kromun insanlar için olası bir kanserojen olduğunu belirlemiştir (IARC., 1993). Havada çok yüksek seviyede krom solunduğunda akciğerlere, mideye ve bağırsaklara zarar verebilir. İnsanlarda nikelin alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir. Başlıca maruz kalma kaynakları, oto egzozları, gübre, endüstriyel atık ve akaryakıtın yanmasıdır (Koz ve ark., 2008).

Mevcut sonuçlar Tablo 5'deki literatür verileriyle karşılaştırılmıştır. Tabloda mevcut sonuçlara bakıldığında Avrupa'nın çeşitli ülkelerinden alınan ölçümlere göre karşılaştırıldığında çok yüksektir. Çevre kirliliğinin ülkemizde çok önemli bir sorun olduğu söylenebilir. Tablo 5'e göre Finlandiya, Fransa, Almanya ve Romanya'da gözlenen ağır metal konsantrasyonlarında düşüş eğilimi Türkiye'de de görülmektedir. Türkiye'de de benzer eğilimin temel nedenleri, araçlarda kurşunlu benzin kullanımının yasaklanması, devletin daha sıkı araç denetimleri yapması ve toplumda artan çevre bilinciyle açıklanabilir.

Türkiye'de 2007'den beri otomobillerde kurşunlu benzin kullanımının yasaklanması nedeniyle, kara yosunlarda kurşun konsantrasyonu 2006 ile 2017 arasında önemli ölçüde azalmıştır (<http://www.ekonomihaber7.com> (Accessed March 8, 2018)). Kurşunlu benzin, son 20-30 yılda kurşun kirliliğinin ana emisyon kaynağı olmuştur. Kurşun kirliliği, kentleşme, insan nüfusunun yoğunluğu ve araç sayısı ile ilişkilidir. Hem çocuklarda hem de yetişkinlerde kurşun zehirlenmesi sinir sistemini etkiler. Yüksek miktarda kurşuna maruz kalırsa, çocuklarda ve yetişkinlerde beyne ve böbreklere zarar verebilir ve hatta ölüme bile neden olabilir (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>).

Vanadyum, kan damarları ve beyin bariyerleri boyunca geçebilir. Toksikite, özellikle nefes alma ile ortaya çıkar; Semptomlar yeşil bir dil şeklinde ayrıca ishal, kramplar şeklinde görülür (Mukherjee ve ark., 2004). Krom, karbonhidrat ve lipid metabolizması için temel element olmasına rağmen, eksikliği kardiyovasküler hastalıklara neden olabilir (World HealthOrganization 1988). Mangense'nin kirli çalışma ortamlarındaki toksisitesi, nörolojik bir hastalık olan mongolizme neden olabilir (World HealthOrganization 1980).

Aşırı bakırın neden olduğu toksisite çok nadirdir. Gastrointestinal sorunlara yol açar (World HealthOrganization 1992). Nikel, bazı enzimler ve üreaz için bir kofaktördür ancak nikel toksisitesi gelişimi yavaşlatabilir ve anemiye neden olabilir (World HealthOrganization 1991). Fazla çinko çevre kirliliğinden kaynaklanır. Çinkonun neden olduğu akut toksisitesemptomları mide bulantısı, kusma, ishal, letarji ve ateştir (World HealthOrganization 2001).

Ozaki vd. fren aşınması, dur-kalk trafik emisyon kaynakları, lastik aşınması ve asfalt aşınmasının da yüksek Zn ve Ni konsantrasyonlarına katkıda bulunabileceğini söyledi (Ozaki ve ark., 2004). Havadan taşınan ağır metaller, dolaşımın olduğu ekosistemlere girer ve konsantrasyonlarına ve toksisitelerine bağlı olarak, bu ekosistemlerin bileşenlerine az ya da çok bir tehdit oluştururlar.

Herpin ve arkadaşları topraktaki canlı organizmalarda ağır metallerin birikmesinin çevreye zararlı bir etkisi olabileceğini söylüyor (Herpin ve ark., 1996).

Vanderpoorten ve goffinet, briyofitlerin, çevresel koşullara bağlı olarak morfolojik karakterlerinde çok çeşitli türler arası varyasyon gösterdiğini söylemiştir (Vanderpoorten ve Goffinet., 2009). Susuzluk konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında, analiz edilen yosun örneklerinde tespit edilen diğer elementlerin bolluğu düşük seviyelerden yüksek seviyelere kadar değişmektedir.

Böyle bir varyasyon, yaprak yüzey alanı ve rüzgâr yönü, elemental konsantrasyonlar ve havadaki nem gibi diğer çevresel etkiler gibi yosunların morfolojik ve anatomik yapısı ile doğrudan ilişkili olabilir (Koz ve ark., 2008).

Tablo3. Karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonları (mg/kg).

Örnek Numarası	Karayosunu Türleri	Lokasyon	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
1	<i>Amblystegium varium</i> (Hedw.) Lindb.	Giresun-Kesap	29.90	11.60	243.18	4488.30	6.84	45.63	44.40	102.73	22.00
2	<i>Homolothecium sericeum</i> (Hedw.) Schimp.	Giresun-Kesap	26.19	8.80	212.37	3141.10	4.56	20.07	32.43	91.92	22.96
3	<i>Eurhynchium striatum</i> (Hedw.) Schimp.	Giresun	25.47	16.72	354.48	4662.15	8.10	35.00	35.58	124.34	24.13
4	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (Hedw.) M.Fleisch.	Bulancak-Giresun	26.92	9.33	221.90	3366.02	5.56	23.96	29.18	49.99	9.37
5	<i>Plagiothecium succulentum</i> (Wilson) Lindb.	Bulancak-Giresun	20.65	13.75	254.90	4120.65	6.58	47.29	30.30	90.87	18.65
6	<i>Leucodontosciuroides</i> (Hedw.) Schwaegr.	Bulancak	20.39	19.30	265.93	4373.89	7.65	45.74	28.74	98.87	22.13
7	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (Hedw.) M.Fleisch.	Piraziz-Bulancak	20.65	12.27	237.44	3877.53	6.50	50.33	27.86	90.44	10.67
8	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (Hedw.) M.Fleisch.	Piraziz-Gülyalı	23.17	21.84	216.43	3967.13	6.37	49.08	29.55	50.50	13.45
9	<i>Homolothecium sericeum</i> (Hedw.) Schimp.	Ordu-Gülyalı	36.12	7.36	279.16	3717.02	6.39	25.52	29.32	46.72	9.93
10	<i>Ctenidium molluscum</i> (Hedw.) Mitt.	Ordu	32.22	7.78	410.36	4417.94	7.43	38.75	27.54	56.61	7.26
11	<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.	Persembeye-Ordu	33.61	9.06	208.66	4075.12	6.09	36.57	27.42	117.06	14.28
12	<i>Eurhynchium striatulum</i> (Spruce) Schimp.	Persembeye-Fatsa	33.61	9.06	208.66	4075.12	6.09	36.57	27.42	117.06	14.28
13	<i>Ctenidium molluscum</i> (Hedw.) Mitt.	Persembeye-Fatsa	26.79	14.78	250.32	4461.93	7.30	49.87	38.76	78.44	19.85

14	<i>Brachytheciummildeanum</i> (Schimp.)Milde	Fatsa	29.38	19.35	260.48	5375.02	8.76	58.95	49.03	60.75	26.54
15	<i>Ctenidiummolluscum</i> (Hedw.)Mitt.	Ünye-Fatsa	21.68	20.14	238.61	5047.36	7.74	62.40	47.86	90.98	14.56
16	<i>Ctenidiummolluscum</i> (Hedw.) Mitt.	Ünye	6.94	7.40	155.23	4571.10	6.55	56.39	8.66	12.65	3.71
17	<i>Homolotheciumsericeum</i> (Hedw.) Schimp.	Terme	33.65	22.08	274.56	6493.03	9.84	65.12	11.20	70.20	8.76
18	<i>Leucodonsciuroides</i> (Hedw.) Schwaegr.	Terme- Çarşamba	32.93	18.71	253.76	4984.92	8.23	60.92	34.13	56.74	7.56
19	<i>Brachytheciumalbicans</i> (Hedw.) Schimp.	Carsamba	30.56	19.54	270.75	6783.90	8.33	64.30	20.30	98.65	17.49
20	<i>Bryummildeanum</i> Jur.	CarSamba- Tekkeköy	24.34	20.23	249.07	6483.90	7.55	58.37	30.85	80.70	22.37
21	<i>Pleuroziumschreberi</i> (Brid.) Mitt.	Carsamba- Tekkeköy	21.52	37.25	263.49	4222.44	7.03	56.27	30.39	64.49	6.69
22	<i>Amblystegiumvarium</i> (Hedw.) Lindb.	Samsun- Tekkeköy	32.32	17.40	318.54	7403.86	9.65	78.30	30.65	120.40	37.85
23	<i>Eurhynchiumstriatum</i> (Hedw.) Schimp.	Samsun	33.11	10.10	352.35	8722.09	11.47	77.74	114.78	54.91	7.84
24	<i>Hypnumcupressiforme</i> Hedw.	Samsun	38.54	13.83	365.94	9386.72	13.78	68.27	50.55	90.90	56.79
25	<i>Tortellafragilis</i> (Hook.&Wils.) Limpr.	Samsun- Kavak	38.23	17.39	310.54	8587.40	9.10	73.05	49.08	90.33	30.80
Ortalama			27.95	15.40	267.08	5232.22	7.73	51.37	35.43	80.29	17.99
En Büyük- En Küçük Değerler			38.54- 6.94	37.25- 7.36	410.36- 155.23	9386.72- 3141.10	13.78- 4.56	78.3- 20.07	114.78- 8.66	124.34- 12.65	56.79-3.71

N.D.= Dedekte edilmeyenler

Tablo 4. Şehir merkezi ve şehirler arası ve kontrol bölgesinden toplanmış karayosunlarının ortalamaları (mg/kg).

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Şehir merkezi ortalaması	27.80	15.12	301.12	6087.31	9.10	56.69	38.48	74.20	19.40
Şehir merkezleri arası ortalaması	28.03	15.56	247.93	4751.23	6.97	48.38	33.72	83.71	17.20
Kontrol Bölgesi ortalaması	5.01	15.07	209.17	2908.40	3.62	34.57	11.84	23.76	3.22

Tablo 5. Literatür'deki verilerle mevcut çalışmanın elementel konsantrasyon sonuçları ortalamalarının kıyaslanması (mg/kg).

	V [1]	Cr [1]	Mn [1]	Fe [1]	Co [1]	Ni [1]	Cu [1]	Zn [1]	Cd [1]	Pb [2]	Yıl	Kaynaklar
Finlandiya	3.36	1.47		357		1.70	5.07	35.9	0.26	9.9	1990	[1]
Finlandiya	1.24	1.06		210		1.38	3.38	27.6	0.12	3.0	2000	[1]
Fransa	2.46	3.16		549		1.94	5.30	32.4	0.20	8.8	1995	[1]
Fransa	2.89	1.69		654		2.30	6.40	40.4	0.20	5.7	2000	[1]
Almanya	2.87	1.83		561		2.38	9.13	50.2	0.31	12.9	1990	[1]
Almanya	1.06	0.91		343		1.13	7.14	41.0	0.21	4.6	2000	[1]
Romanya	12.53	10.85		5114		8.41	18.42	69.1	1.02	35.1	1990	[1]
Romanya	7.99	8.46		2518		3.35	21.56	79.6	0.46	14.4	2000	[1]
Sarp- Samsun Otoyolu		52.2	790.5	4090	11.6	17.2	267.5	175.5	0	39.1	2006	[3]
Giresun- Samsun Otoyolu	27.95	15.40	267.08	5232.22	7.73	51.37	35.43	80.29	0.42	17.99	2017	Mevcut çalışma

[1] Harmens ve ark.,2007

[2] Harmens ve ark.,2008

[3] Koz ve ark., 2008

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bölgedeki ağır metal konsantrasyonları 2017 yılında 2006 yılına göre önemli ölçüde azalmıştır. Çevre kontrolü için Karayosunların potansiyel kullanımı tekrar gösterilmiştir. Bu durum, trafik yoğunluğuna, kentleşme endüstriyel faaliyetlerine, nüfus tarafından tüketilen fosil yakıtlara ve insan faaliyetlerine bağlanabilir. Substratkonsantrasyonu ile karayosunu örneklerindeki element miktarı karşılaştırıldığında, element konsantrasyonlarının daha yüksek veya düşük olmasının nedeni, karayosunlarının morfolojik ve anatomik yapısı ve iklim koşullarından kaynaklanmaktadır. Son olarak, karayosunları çevre kirliliğinin belirlenmesinde önemli bir göstergedir. Bu çalışmanın devamı her 5 yılda bir tekrarlanarak bölgedeki ağır metal kirliliği kontrol altında tutulabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) koordinatörlüğü tarafından FEN-BAP-A-010617-142 numaralı proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Division of Toxicology, Clifton Road, NE, Atlanta, GA*, available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>.
- Communities of the European Commission, 2002. *Commission Regulation (EC) 221/2002 of 6 February 2002 amending regulation (EC) No.466/2002 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official journal of the European Communities*. Brussels, 6 February 2002; 2008.
- Dockery, D.W. 2001. Epidemiological evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution. *Environmental Health Perspectives*, 109, 483–486.
- Frey, W., Frahm, J. P., Fischer, E., Lobin, W. 1985. *Die MoosundFarnpflanzenEuropas*. Stuttgart: G. Fischer.

- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C. and Parr, G.A. 2000. Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science & Technology*, 34, 4463-4469.
- Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E., Ruhling, A. 2007. Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*, 41, 6673-6687.
- Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E., Ruhling, A. 2008. Temporal trends (1990-2000) in the concentration of cadmium, lead, and mercury in mosses across Europa. *Environmental Pollution*, 151, 368-376.
- Herpin, U., Berlekamp, J., Markert, B., Wolterbeek, B., Grodzinska, K., Sievers, U., Lieth, H., Weckert, V. 1996. The distribution of heavy metals in a transect of the three states Netherlands, Germany and Poland determined with the aid of moss monitoring. *Science of the Total Environment*, 187, 185-198.
- <http://www.cevreorman.gov.tr/moz> (Accessed February 15, 2006).
- <http://www.ekonomihaber7.com> (Accessed March 8, 2018)
- <http://www.tuik.gov.tr> (Accessed February 28, 2018)
- Hulskotte, J.H.J., Denier van der Gon, H.A.C., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M. 2007. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. *Water Science & Technology*, 56, 223-231.
- IARC, 1993. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 58, Lyon, France.
- Ilyin, I., Travnikov, O. 2005. *Modelling of Heavy Metal Airborne Pollution in Europa: Evaluation of the Model Performance. EMEP/MS-CHE Technical Report 8/2005. Meteorological Synthesizing Centre-East, Moscow, Russian Federation*. Available from:
- Koz, B., Cevik, U., Ozdemir, T., Duran, C., Kaya, S., Gundogdu, A. and Celik, N. 2008. Analysis of mosses along Sarp-Samsun highway in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153; 646-654.
- Markert, B.A., Breure, A.M., Zechmeister, H.G. 2003. *Bioindicators & Biomonitors, Principles, Concepts and Applications*. London, 334.
- Massadeh, A.M. Snook, R.D. 2002. Determination of Pb and Cd in road dusts over the period in which Pb was removed from petrol in the UK. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 567-572.
- Mukherjee, B., Patra, B., Mahapatra, S., Banerjee, P., Tiwari, A., Chatterjee, M. 2004. Vanadium-An element of atypical biological significance. *Toxicology Letters*, 150, 135-143.
- Ozaki, H., Watanabe, I., Kuno, K. 2004. Investigation of the heavy metal sources in relation to automobiles. *Water, Air & Soil Pollution*, 157, 209-223.
- Pedrotti, C. C. 2001. *Flora Dei Muschi D'Italia*. Rome: Antonia Delfino Editore.
- Sassman, S., Weidinger, M., Adlassnig, W., Hofhansl, F., Bock, B., Lang, I. 2015. Zinc and copper uptake in *Physcomitrella patens*: limitations and effects on growth and morphology. *Environmental and Experimental Botany*, 2015b, 118, 12-20.
- Smith, A. J. E. 2004. *The moss flora of Britain and Ireland*. Edinburgh: Cambridge University Press.
- Thorpe A., Harrison, R.M. 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review, *Science of the Total Environment*, 400, 270-282.
- Thöni, L., Yurukova, L., Bergamini, A., Ilyin, I., Matthaiei, D. 2011. Temporal trends and spatial patterns of heavy metal concentrations in mosses in Bulgaria and Switzerland: 1990-2005. *Atmospheric Environment*, 45, 1899-1912.
- Turkmen, M., Dura, N. 2016 Assessment of heavy metal concentrations in fish from south western black sea. *Indian Journal of Geo-Marine Science*, 45(11), 1552-1559.
- U.S. Government. Control of emissions of hazardous air pollutants from mobile sources; final rule. Federal register 40, CFR parts 80 and 86. US Government Printing Office, Washington, DC; 2001.
- Vanderpoorten, A., Goffinet, B. 2009. *Introduction to bryophytes*. New York: Cambridge University Press.
- Westerlund, K.G., Johansson, C. 2002. *Emissions of metals and particulate matter due to wear of brake linings in Stockholm*. In: Brebbia, C.A., Martin-Duque, J.F. (Eds), *Air Pollution X*. WIT Press, Southampton, pp793-802.
- Wolterbeek, B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120 (1), 11-21.
- World Health Organization, 1980. *Environmental Health Criteria-Manganese*. Geneva: WHO; 1980b
- World Health Organization, 1988. *Environmental Health Criteria 58- Chromium*. Geneva: WHO; 1988a.
- World Health Organization, 1991. *Environmental Health Criteria- Nickel*. Geneva: WHO; 1991 a
- World Health Organization, 1992. *Environmental Health Criteria- Cadmium*. Geneva: WHO; 1992
- World Health Organization, 2001. *Environmental Health Criteria- Zinc*. Geneva: WHO; 2001 a

- Zechmeister, H. G., Grodzinska, K., & Szarek-Lukaszewska, G. Bryophytes. In B. A. Markert, A.M. Breure, & H. G. Zechmeister (Eds.), 2003. *Bioindicators/biomonitoring (principles, assessment, concepts)* (pp. 329–374). Amsterdam: Elsevier.
- Zechmeister, H.G., Hohenwallner, D., Riss, A., Hanus-Ilmar, A. 2005. Estimation of element deposition derived from roadtraffic sources by using mosses. *Environmental Pollution*, 138, 238-249.

Giresun'da Bazı Bitki Türlerinin Hasattan Mutfağa Gelene Kadarki Ağır Metal ve Mineral Madde Düzeylerinin Tespiti

Aysun TÜRKMEN^{1*}, Çiğdem DİZDAR²

Öz

Bu çalışmada, Giresun ilinde yetişen 7 farklı bitki türünde (nane, altın otu, yaş çay, kekik, ısırgan otu, kuşburnu ve ıhlamur) Cd, Pb, Fe, Zn, Cu, Al, Cr, Co, Mn, Ni, Ag, Li, Na, Mg, B ve K olmak üzere 16 elementin konsantrasyonları belirlenmiştir. Numuneler Haziran-Ekim 2021 aylarında yetiştirme mevsiminde toplanmıştır. Numuneler kurutulduktan sonra mikrodalgada yakılarak ICP-OES cihazında okumaları yapılmıştır. Farklı bitki türleri ile yapmış olduğumuz çalışmamızda metal değerleri ortalama mg/kg olarak; Cd:0,62±0,02, Pb:0,44±0,08, Fe:153±20,4, Zn:44,5±1,21, Cu:11,1±0,95, Al:926±419, Cr:1,64±0,22, Co:0,48±0,09, Mn:588±272, Ni:2,51±0,50, Li:0,18±0,02, Na:656±20,5, Mg:3503±431,2, B:26,7±3,36, K:22527±2145 olarak bulunmuştur, Ag ise hiçbir bitki örneğinde tespit edilmemiştir. Sonuçlar tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Tukey testi yardımıyla istatistiksel açıdan değerlendirilmiş ve bulunan değerler literatür çalışmaları ve WHO'nun müsaade edilen limit değerleri ile kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Giresun, Bitki, Ağır metal, ICP-OES, Makro-Mikro element

Determination of Heavy Metal and Mineral Substance Levels of Some Plant Species From Harvest to Kitchen in Giresun

Abstract

In this study, the concentrations of 16 elements, including Cd, Pb, Fe, Zn, Cu, Al, Cr, Co, Mn, Ni, Ag, Li, Na, Mg, B, K and K, were determined. 7 different plant species (mint, golden grass, wet tea, thyme, nettle, rosehip and linden) growing in Giresun province. The samples were collected during the growing season in June-October 2020. After the samples were dried, they were burned in the microwave and their readings were made in the ICP-OES device. Average values of different plant species in our study that we have done with the metal mg/kg; Cd:0.62±0.02 Pb:0.44±0.08, Fe:153±20.4, Zn:44.5±1.21, Cu:11.1±0.95, Al:926±419, Cr:1.64±0.22, Co:0.48±0.09, Mn:588±272, Ni:2.51±0.50 Li:0.18±0.02 Na:656±20.5 Mg:3503±431.2, B:26.7±3.36, K:22527±2145, Ag, on the other hand, has not been detected in any plant samples. The results were evaluated statistically using one-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test, and the found values were compared with the literature studies and the permissible limit values of WHO.

Keywords: Giresun, Plant, Heavy metal, ICP-OES, Macro-Micro element

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye, aysun.turkmen@giresun.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi, Giresun, Türkiye, cigdemdizdar_28@hotmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0001-7461-4038>

²<https://orcid.org/0000-0001-6147-5163>

1. Giriş

Ağır metallerin neden olduğu çevresel kirlenme dünyada önemli bir sorun haline gelmiştir. Ağır metal tanım olarak yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha büyük olan, düşük derişimlerde bile toksik etki gösterebilen metaller olarak ifade edilmektedir. Bu grupta; kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), civa (Hg) ve çinko (Zn) olmak üzere 60' tan fazla metal bulunmaktadır (Özbolet ve Tuli, 2016).

Metaller; hava, su ve besin yoluyla insan vücuduna alınıp, insan vücudunda “vücut metal yükü” oluşmaktadır (Öztürk, 2008). Ağır metalleri diğer toksik elementlerden ayıran bir özelliği insanlar tarafından oluşturulmaz ya da yok edilemez olmalarıdır (Seven ve ark., 2018).

Günümüzde metal kirliliği doğaya çeşitli kaynaklardan yayılmaktadır (Li, 1981; Goyer ve ark., 1989). Başta endüstriyel faaliyetler, egzoz gazları, maden yatakları, volkanik faaliyetler, kentsel atıklar, tarım ilaç ve gübreler metal kirliliğini oluşturan kaynaklardır (Stresty ve Rao, 1999). Ağır metallerden kaynaklı çevresel kirlenme dünya genelinin ciddi bir sorunu haline gelmekte ve sanayinin gelişmesi ile bunu önlemek pek de mümkün olmamaktadır (Yaldız ve Şekeroğlu, 2013).

Bitkiler, insanın var olduğu zamandan günümüze kadar alternatif tıp olarak dünya genelinde bazı hastalıkları önlemek için veya hastalık anında rahatlama hissi verdiği için sıklıkla kullanılmıştır (Baytop, 1999). Başta; tıp, gıda, baharat, koku, kozmetik, ilaç, sanayi gibi çeşitlilik oldukça fazladır (Bayraktar, 2017).

Tıbbi bitkilerin besin element içeriklerinin belirlenmesi üzerinde önemle durulan araştırma alanlarından birisi olup bu bitkilerin yararları ve beraberinde zararları ve günlük alım miktarı da düşünülmelidir. Ayrıca bitkilerin yetiştiği bölge göz önünde bulundurularak topraktan bitkiye geçen ağır metallerin konsantrasyonuna dikkat edilmelidir.

Bitkilerde ağır metal konsantrasyonlarının yüksek değerlerde olması çevresel sorunların yanında aynı zamanda besin zinciri yoluyla havyan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri söz konusu olmakta ve maruz kalınan ağır metal vücutta yüksek düzeye ulaştığında, vücut sistemlerinin bozulmasına ve ölüme neden olabilmektedir. (Kamran ve ark., 2013).

Bitkiler açısından bakıldığında ise ağır metale maruz kalan bitkiler, kalite bozuklukları, birim alandan elde edilen verimin azalması, azalan tüketici talebi ve ihracatın olumsuz etkilemesi gibi ekonomik kayıplar oluşmaktadır (Yerli ve ark., 2020).

Sıklıkla tercih edilen tıbbi bitkilerde ağır metal barındırdığı yapılan çalışmalarda görülmektedir. Bu açıdan bitkilerin element içeriklerinin tespiti ile kullanım olanaklarının belirlenmesi konuları önem arz etmektedir. Bu çalışmamızla Giresun'da yetişen ve pek çok farklı amaç için kullandığımız bitki örneklerinin hasattan sonraki ağır metal düzeylerinin ne olduğuna ışık tutulmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araştırma Alanı

Bu çalışmada bitkisel tedavilerde yaygın olarak kullanılan ve kendiliğinden yetişen, farklı yerlerden temin edilmiş 7 çeşit bitki örnekleri Haziran-Ekim 2020 tarihleri arasında mevsiminde basit rastgele örnekleme sistemine göre toplanmıştır. Ihlamur bitkisi haziran ayında toplanmış, nane, ısırgan otu ve altın otu temmuz ayında; kuşburnu meyvesi eylül ayında ve son olarak çay yaprakları ekim ayında toplanmıştır.

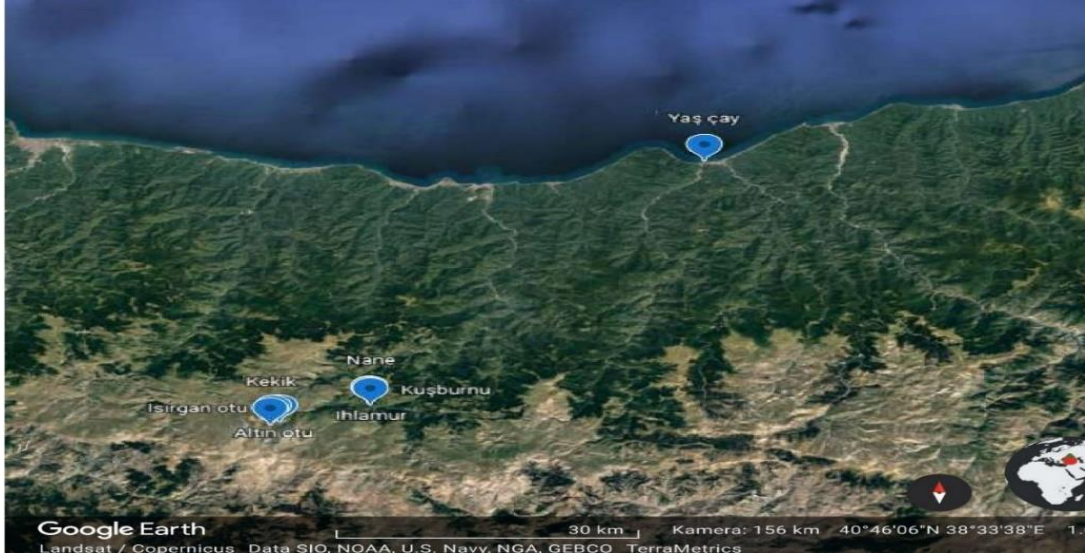
Çalışmamız da bitki örnekleri Giresun iline bağlı Dereli ve Espiye ilçeleri sınırları içerisinde köy, mahalle ve yaylalardan temin edilmiştir. Şekil 1. ve şekil 2.'de bitkilerin alındığı yerler gösterilmiştir. Tablo 1.'de belirttiğimiz bitki örneklerinden 3 yinelemeli olarak toplanılıp laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvara gelen numuneler 1 gün 105°C sıcaklıkta çalışan etüv içerisinde bekletilip kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından örnekler porselen havanda dövülmüştür.

Tablo 1. Toplanan bitki örneklerinin isimleri ve kullanılan organları

Alınan bitki	Latince adı	Kullanılan organ
Nane	<i>Mentha piperita L.</i>	Yaprak+ dal
Altın otu	<i>Helichrysum sp.</i>	Çiçek + dal
Yaş çay	<i>Camellia Sinensis L.</i>	Yaprak
Kekik	<i>Thymus serpyllum L.</i>	Çiçek + dal
Isırgan otu	<i>Urtica dioica L.</i>	Yaprak + dal
Kuşburnu	<i>Rosa canina L.</i>	Meyve
Ihlamur	<i>Tilia Cordata</i>	Yaprak + çiçek



Şekil 1. Numunelerin alındığı ilçeler (URL-1)



Şekil 2. Numunelerin alındığı bölgeler (URL-2)

*Yaş çay: Espiye Merkez sahil yolu *Nane: Dereli Kızıltaş Köyü Hacı Mahallesi *İhlamur: Dereli Kızıltaş Köyü Göcü Mahallesi *Kuşburnu: Dereli Kızıltaş Köyü Solaklı Mahallesi *Isırgan otu: Baybahan Yaylası * Kekik: Dereli Baybahan Yaylası * Altın otu: Dereli Bayhan Yaylası

2.2. Kimyasal Analiz

Çiçek, yaprak ve gövde örneklerinden yaklaşık 0,3 gr tartılmıştır. Ardından teflon tüplere koyulmuştur. Üzerlerine 5 mL %68 HNO₃ ve 3 mL %34,5-35,5 H₂O₂ (Sigma Aldrich marka, Canada menşeli) eklenmiştir. Tüplerin kapakları kapatılmıştır. Mikrodalga cihazına (Berghof Speedwave MWS-3+, Eningen, Germany model) koyularak yakma yapılmıştır. Mikrodalga şartları Tablo 2. de gösterilmiştir.

Tablo 2. Mikrodalga şartları tablosu

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Bekleme süresi (°C/min.)	Zaman(min.)	Güç (%)
120	50	5	5	90
160	50	7	7	90
190	50	5	20	90

Yakma işleminin bitmesinden sonra tüpler cihaz dışına alınmıştır ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Tamamen sıvı hale gelen numuneler teflon tüplerden 50 mL'lik falkonlara boşaltılmıştır. Numuneler, 0,45 µm filtre ile filtre edilmiştir. Toplam hacim 25 mL olacak şekilde üzerleri ultra saf su ile tamamlanmıştır. Numuneler 50 ml falkon tüplerden, 15 mL'lik tüplere koyulmuştur.

Sonuçlarımız için Optima 7000 DV ICP-OES, Perkin Elmer, USA cihaz kullanılmıştır. ICP multi-element standard solution IV (Merck, Darmstadt, Germany) 1000 mg/L stok çözeltisinden hazırlanan konsantrasyonu bilinen çözeltilerle cihazın doğruluğu teyit edilmiştir. Okumalar üç

tekrarlı şekilde yapılmıştır. Cihaz üç okumanın ortalamasını ve standart sapmalarını hesaplayıp ortalama bir sonuç vermiştir.

Hazırlanan standart çözeltiler ile ağır metal ve mineral element tayin işlemleri için bitki türünün kullanılan organlarında bazı ağır metal bakımından güvenilir olup olmadığı, makro ve mikro besin element bakımından fikir sahibi olmak için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

2.3. İstatistik Analiz

Tek yönlü varyans analiziyle (One-way ANOVA) ile incelenmiş olup, farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu durumlarda Post-Hoc testi (Tukey) uygulanmıştır. İstatistiksel analizler SPSS paket programlar yardımıyla yapılmıştır

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada Giresun yöresinde doğal olarak yetişen bazı bitki çeşitli familyalara ait 7 farklı bitki türü ele alınmış olup çalışma kapsamında bitkilerin kullanılan kısımlarının ağır metal ve mineral madde konsantrasyonları bulunmuştur. Elde edilen bulgular iki bölüm halinde hazırlanmış olup Tablo 3. ve Tablo 4.'te besin element ve ağır metal içeriği (mg/kg) ayrı ayrı ele alınmıştır. Bulduğumuz sonuçlar Tablo 5.'te verilmiş değerler ile kıyaslanmıştır

Tablo 3. Bitki örnekleri analiz sonuçları (mg/kg)

Bitki /metal (mg/kg)	Cd	Pb	Fe	Zn	Cu	Al	Cr	Co	Mn	Ni	Ag	Li	Na	Mg	B	K
Nane	<u>0,52±0,004^a</u>	0,39±0,27 ^a	170±6,18 ^{cd}	86,2±1,34^{ab}	12,4±0,09 ^d	74,5 ±1,76 ^a	1,36±0,02 ^a	0,27±0,02 ^a	99,8±2,01 ^a	0,35±0,03 ^{ab}	-*	0,16±0,001 ^{abc}	712±16,2 ^{bc}	3742±50,05 ^c	49,2±8,21^d	26973±4716,8 ^{ab}
Altın otu	0,73±0,05^c	0,37±0,02 ^a	322±24,7^e	30,6±0,29 ^{ab}	10,1±0,15 ^c	409±39,6 ^b	2,78±1,40^a	1,41±0,02^c	96,7±2,22 ^a	4,11±0,12 ^c	-*	0,25±0,001 ^c	672±33,8 ^b	<u>1230±29,39^a</u>	37,0±0,70 ^{cd}	<u>16780±683,0^a</u>
Yaş çay	0,62±0,02 ^{abc}	0,86±0,20^a	130±2,01 ^e	32,3±0,66 ^{ab}	12,5±0,30 ^d	5501±147,8^c	2,50±0,07 ^a	0,46±0,02 ^b	3563±131,4^b	6,72±0,19^d	-*	0,27±0,03^c	673±8,71 ^b	2221±58,87 ^b	25,8±2,42 ^{bc}	17691±728,3 ^a
Kekik	0,67 ±0,01 ^{bc}	<u>0,18±0,08^a</u>	190±9,09 ^d	58,9±4,00 ^{ab}	18,1±0,29^e	260±59,1 ^{ab}	1,34±0,01 ^a	0,50±0,04 ^b	141±6,24 ^a	3,35±0,73 ^c	-*	0,22±0,06 ^{bc}	635±24,3 ^{ab}	4982±272,15 ^d	22,5±0,98 ^{bc}	17255±496,8 ^a
Isırgan otu	0,57 ±0,02 ^{ab}	0,37±0,28 ^a	171±6,96 ^{cd}	74,1±0,71 ^b	13,1±0,10 ^d	116±15,7 ^{ab}	1,46±0,02 ^a	0,28±0,03 ^a	112±2,11 ^a	<u>0,11±0,04^a</u>	-*	0,17 ±0,0007 ^{abc}	808±16,9^c	7335±123,7^e	36,1±0,57 ^{cd}	41836±5141,6^b
Kuşburnu	0,60 ±0,02 ^{ab}	0,49±0,29 ^a	<u>13,8±2,69^a</u>	<u>6,52±0,90^a</u>	<u>3,54±0,75^a</u>	<u>46,6±36,33^a</u>	<u>0,98±0,02^a</u>	0,25±0,02 ^a	79,7 ±5,83 ^a	1,58±0,17 ^b	-*	0,11±0,03 ^{ab}	546±33,7 ^a	2328±85,07 ^b	<u>5,58±1,60^a</u>	19173±4185,8 ^a
Ihlamur	0,61 ±0,03 ^{ab}	0,41±0,13 ^a	75,1±8,47 ^b	23,7±0,62 ^{ab}	8,02±0,15 ^b	75,5±9,00 ^a	1,08±0,01 ^a	<u>0,21±0,04^a</u>	<u>21,0 ±3,28^a</u>	1,32±0,06 ^{ab}	-*	<u>0,08±0,0003^a</u>	<u>545±5,72^a</u>	2684±116,5 ^b	10,5±0,42 ^{ab}	17983±486,03 ^a
Total	0,62±0,02	0,44±0,08	153±20,4	44,5±1,21	11,1±0,95	926±419	1,64±0,22	0,48±0,09	588±272	2,51±0,50	-*	0,18±0,02	656±20,5	3503±431,2	26,7±3,36	22527±2145

-*: limit değerinin altındadır. Not: Yukarıdan aşağıya düşey şekilde ANOVA testi yapılmıştır.

Farklı harflerle gösterilen bitki türleri arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemlidir (p<0.005).

Koyu renkli değerler en yüksek değeri, altı çizili olanlar en düşük değeri göstermektedir.

Tablo 4. Metaller arasındaki Anova sonuçları

Metal/Bitki (mg/kg)	Nane	Altın otu	Yaş çay	Kekik	Isırgan otu	Kuşburnu	Ihlamur
Cd	0,52±0,004 ^a	0,73±0,05 ^a	0,62±0,02 ^a	0,67±0,01 ^a	0,57±0,02 ^a	0,60±0,02 ^a	0,61±0,03 ^a
Pb	0,39±0,27 ^a	0,37±0,02 ^a	0,86±0,20 ^a	0,18±0,08 ^a	0,37±0,28 ^a	0,49±0,29 ^a	0,41±0,13 ^a
Fe	170±6,18 ^a	322±24,7 ^a	130±2,01 ^a	190±9,09 ^a	171±6,96 ^a	13,8±2,69 ^a	75,1±8,47 ^a
Zn	86,2±1,34 ^a	30,6±0,29 ^a	32,3±0,66 ^a	58,9±4,00 ^a	74,1±0,71 ^a	6,52±0,90 ^a	23,7±0,62 ^a
Cu	12,4±0,09 ^a	10,1±0,15 ^a	12,4±0,30 ^a	18,1±0,29 ^a	13,1±0,10 ^a	3,54±0,75 ^a	8,02±0,15 ^a
Al	74,5±1,76 ^a	409±39,6 ^{ab}	5501±147,8 ^d	260±59,1 ^a	116±15,7 ^a	46,6±36,3 ^a	75,5±9,00 ^a
Cr	1,36±0,02 ^a	2,78±1,40 ^a	2,50 ±0,07 ^a	1,34±0,01 ^a	1,46±0,02 ^a	0,98±0,02 ^a	1,08±0,01 ^a
Co	0,27±0,02 ^a	1,41±0,02 ^a	0,46±0,02 ^a	0,50±0,04 ^a	0,28±0,03 ^a	0,25±0,01 ^a	0,21±0,04 ^a
Mn	99,8±2,01 ^a	96,7±2,22 ^a	3563 ±131,4 ^c	141±6,24 ^a	112±2,11 ^a	79,7±5,83 ^a	21,0±3,28 ^a
Ni	0,35±0,03 ^a	4,11±0,12 ^a	6,72±0,19 ^a	3,35±0,73 ^a	0,11±0,04 ^a	1,58±0,17 ^a	1,32±0,06 ^a
Ag	-*	-*	-*	-*	-*	-*	-*
Li	0,16±0,001 ^a	0,25±0,001 ^a	0,27±0,03 ^a	0,22±0,06 ^a	0,17±0,0007 ^a	0,11±0,03 ^a	0,08±0,0003 ^a
Na	712±16,2 ^a	672±33,8 ^{ab}	673±8,70 ^a	635±24,3 ^a	808±16,9 ^{ab}	546±33,7 ^a	545±5,72 ^a
Mg	3742±50 ^a	1230±29,4 ^b	2221±58,9 ^b	4982±272,2 ^b	7335±123,8 ^b	2328±85,1 ^a	2684±116,5 ^b
B	49,2±8,21 ^a	37,0±0,70 ^a	25,8±2,42 ^a	22,5±0,98 ^a	36,1±0,57 ^a	5,58±1,60 ^a	10,5±0,42 ^a
K	26973±4717 ^b	16780 ±683 ^c	17691 ±728 ^c	17255±497 ^c	41836 ±5142 ^c	19173±4186 ^b	17984±486 ^c
Total	2128±320	1225±589	1866±639	1473±620	3157±1503	1388±709	1339±635

Not: Yukarıdan aşağıya düşey şekilde ANOVA testi yapılmıştır. -*: limit değerinin altındadır.

Farklı harflerle gösterilen bitki türleri arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemlidir (P<0.005).

Tablo 4. istatistik olarak incelediğimizde;

Nane, kuşburnu ve ıhlamur bitkilerini istatistik olarak incelediğimizde K değerinde diğer elementlere göre istatistik olarak anlamlı fark görülmüştür ($p < 0.005$). Yeşil çay bitkisine istatistik olarak baktığımızda Al, Mn, Mg ve K elementlerinin hem birbirleriyle hem de diğer elementlerle anlamlı bir fark görülmüştür ($p < 0.005$).

Yapılan çalışmalara baktığımızda;

Cd değerlerini incelediğimizde, Turan (2014) yapmış olduğu çalışmasında altın otunda $0,114 \pm 0,002$ mg/kg, yeşil çayda $0,122 \pm 0,002$ mg/kg olarak bulmuştur. Alkaya ve ark., (2015) yaptığı çalışmalarında kekik $0,170$ mg/kg, ıhlamur $0,132$ mg/kg, nane $0,094$ mg/kg, yeşil çay $0,040$ mg/kg bitkilerinde kadmiyum değerleri bulunmuştur. Özden, (2021) Siirt yöresinde turp örneklerinde Cd değerini kabuk + iç kısmında $0,60$ mg/kg olarak belirlemiştir. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Cd değerini $0,1152$ mg/kg olarak belirtmiştir. Bizim çalışmamızda ise; kadmiyum konsantrasyonları $0,52-0,73$ mg/kg arasında bulunmuştur. Cd değerlerini büyükten küçüğe sıraladığımızda, altın otu>kekik>yaş çay>ıhlamur>kuşburnu>ısırgan otu> nane şeklinde olup en yüksek değer altın otunda bulunmuştur.

Pb değerlerine baktığımızda; Başgel ve Erdemoğlu, (2006) çalışmasında kurşun değerlerini ıhlamurda $0,26$ mg/kg, ısırganda $4,80$ mg/kg ve kuşburnu da $0,34$ mg/kg olarak belirlemiştir. Özkaynak, (2014) çalışmasında ıhlamurda $0,792 \pm 0,146$ mg/kg, kekikte $1,322 \pm 0,422$ mg/kg, nanede $0,781 \pm 0,259$ mg/kg, yeşil çayda $3,352 \pm 1,237$ mg/kg bulmuştur. Turan, (2014) yapmış olduğu çalışmasında altın otunda $2,397 \pm 0,031$ mg/kg, yeşil çayda $0,765 \pm 0,010$ mg/kg olarak bulmuştur. Türkmen ve ark., (2016) Giresun'da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında kurşun değerini $1,97-6,41$ mg/kg aralığında belirlemişlerdir. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde çalışmalarında Pb değerini $2,24$ mg/kg olarak bulmuştur. Bizim çalışmamızda ise incelediğimiz nane, altın otu, yeşil çay, kekik, ısırgan otu, kuşburnu ve ıhlamur bitkilerinde ortalama kurşun konsantrasyonları $0,18-0,86$ mg/kg olarak tespit edilmiştir. Yaş çay> kuşburnu>ıhlamur>nane >altın otu> ısırgan otu<kekik şeklinde sıralanmış olup en yüksek değer yaş çay ve en düşük değer kekikte tespit edilmiştir. Tablo 3. Pb değeri istatistik olarak incelediğimizde; bitkiler arasında anlamlı bir fark görülmemektedir ($p > 0.005$).

Fe değerlerine baktığımızda; Başgel ve Erdemoğlu, (2006) çalışmasında demir değerlerini ıhlamurda 228 mg/kg, kuşburnu da $267,2$ mg/kg ve ısırganda 810 mg/kg olarak belirlemiştir. Özrenk ve ark., (2011) kuşburnu üzerine yapmış olduğu bir çalışmasında ise demir miktarını $42,02-106,51$ mg/kg arasında bulmuştur. Nakilcioğlu, (2019) yapmış olduğu çalışmasında demir değerlerini kekikte $249,24 \pm 0,32$ mg/kg, nanede $619,44 \pm 7,54$ mg/kg, ıhlamurda $508,64 \pm 6,05$ mg/kg, yeşil çayda $137,94 \pm 0,13$ mg/kg, ısırgan otunda $446,73 \pm 2,50$ mg/kg değerlerini bulmuştur. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Fe değerini $138,20$

mg/kg olarak bulmuştur. Bizim incelediğimiz bitki örneklerinde demir konsantrasyonları 13,8-322 mg/kg aralığında olup sıralama ise sırasıyla altın otu> kekik> nane <ısırgan otu> yaş çay>ıhlamur>kuşburnu şeklindedir.

Zn değerlerine baktığımızda; Akgünlü, (2012) çalışmasında sebze olarak tüketilen 10 farklı yabani bitkilerde çinko konsantrasyonu 10-97 mg/kg arasında değiştiğini belirlemiştir. Türkmen ve ark., (2016) Giresun da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında Zn değerini 10,1-110 mg/kg aralığında belirlemiştir. Nakilcioğlu, (2019) yılındaki çalışmasında çinko değerlerini bitkilerde; kekik 71,74±1,10 mg/kg, nane 88,95±0,29 mg/kg, ıhlamur 88,15±0,73 mg/kg, yeşil çay 81,47±1,32 mg/kg, ısırgan otu 93,69±1,29 mg/kg olarak bulmuştur. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Zn değerini 45,42 mg/kg olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmaya göre incelediğimiz kuşburnu, ıhlamur, altın otu, yaş çay, nane, kekik ve ısırgan otu bitki örneklerinde tespit ettiğimiz çinko konsantrasyonları 6,52-86,2 mg/kg aralığında değişmekte en yüksek ısırgan otunda en düşük ise kuşburnu da tespit edilmiştir. Sıralama ise, nane>ısırgan otu>kekik>yaş çay>altın otu>ıhlamur>kuşburnu şeklindedir.

Cu değerleri; Özrenk ve ark., (2011) yapmış olduğu çalışmalarında kuşburnu da bakır içeriği 15,7-27,02 mg kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. Çolak, (2014) yaptığı bir çalışmada ıhlamur 5,470±0,055 mg/kg, ısırgan 4,131±0,057 mg/kg, altın otu 17,660±0,140 mg/kg bitkilerinde bakır miktarları belirlenmiştir. Türkmen ve ark., (2016) Giresun da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında bakır değerini 2,56-85,6 mg/kg aralığında belirlemiştir. Nakilcioğlu, (2019) çalışmasında Cu miktarını bitkilerinde; kekik 6,04±0,05 mg/kg, nane 6,44±0,02 mg/kg, ıhlamur 4,90±0,04 mg/kg, yeşil çay 5,15±0,12 mg/kg, ısırgan otu 5,15±0,01 mg/kg bulmuştur. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Cu değerini 13,62 mg/kg olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmamızda ise nane, kekik, altın otu, yaş çay, ısırgan otu, kuşburnu ve ıhlamur bitkilerinde bakır konsantrasyonları 3,54-18,1 mg/kg aralığında olarak en yüksek kekik ve en düşük kuşburnunda tespit edilmiş olup sıralama kekik>ısırgan otu> nane> yaş çay>altın otu>ıhlamur>kuşburnu şeklindedir.

Al değerleri; Bedir, (2010) yapmış olduğu çalışmasında Al değerlerini kekikte 325-1074 mg/kg ve nanede 712-5043 mg/kg olarak bulmuştur. Leblebici ve ark., (2012) çalışmasında çay örneklerinde Al değerlerini 1324,8-1582,9 mg/kg, kekikte 38,6 mg/kg, ıhlamurda 8,8 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Esetlili ve ark., (2014) çalışmasında bazı bitkilerde; kekik, ısırgan otu ve nane bitkilerinde Al değerlerini sırası ile 810±72 mg/kg, 730±41 mg/kg, 345±12 mg/kg olarak tespit etmiştir. Fidan ve ark., (2020) *O. Acutidens* bitkisinde yapmış olduğu çalışmasında Al miktarını 384,93±0,06 mg/kg olarak bulmuştur. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Al değerini 243,50 mg/kg olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmamızda

bitki örneklerinde Al konsantrasyonları 46,6-5501 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Sıralama ise yaş çay>altın otu>kekik>ısırgan otu>ıhlamur>nane>kuşburnu şeklindedir.

Cr değerleri; Basgel ve Erdemoğlu, (2006) çalışmasında krom değerlerini ıhlamurda 0,34 mg/kg, ısırganda 1,20 mg/kg ve kuşburnu da 0,92 mg/kg olarak belirlemiştir. Bedir, 2010 yılındaki çalışmasında krom değerlerini kekikte 2-5 mg/kg, nanede 3-14 mg/kg olarak bulmuştur. Ergün ve ark., (2011) çalışmalarında kekikte $3,198 \pm 0,69$ mg/kg olarak bulmuşlardır. Türkmen ve ark., (2016) Giresun'da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında krom değerini 0,17-2,95 mg/kg aralığında belirlemiştir. Fidan ve ark., (2020) *O. Acutidens* bitkisinde yapmış olduğu çalışmada Cr değerini $16,75 \pm 1,529$ mg/kg olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmamızda bitki örneklerinde Cr miktarları 0,98-2,50 mg/kg aralığında olup sırası ile altın otu>yaş çay>ısırgan otu>nane>kekik>ıhlamur>kuşburnu şeklindedir.

Co değerlerine baktığımızda; Şimşek, (2010) bitki ile yaptığı çalışma sonucunda bitki türüne göre kobalt miktarı 0,010-0,502 mg/kg arasında değiştiğini tespit etmiştir. Akgünlü, (2012) çalışmasında sebze olarak tüketilen 10 farklı yabancı bitkilerde konsantrasyonu 0,15-1,63 mg/kg arasında değiştiğini belirlemiştir. Esetlili ve ark., (2014) çalışmasında Co değerlerini kekik, ısırgan otu ve nanede sırası ile $0,20 \pm 0,02$ mg/kg, $0,17 \pm 0,02$ mg/kg, $0,61 \pm 0,05$ mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Türkmen ve ark., (2016) Giresun da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında kobalt değerinin 0,10-1,60 mg/kg aralığında belirlemiştir. Fidan ve ark., (2020) *O. Acutidens* bitkisinde yapmış olduğu çalışmalarında Co miktarını $0,76 \pm 0,09$ mg/kg olarak belirlemiştir. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Co değerini 0,0995 mg/kg olarak bulmuştur. Bizim çalışmamızda nane, altın otu, yeşil çay, kekik, ısırgan otu, kuşburnu ve ıhlamur bitkilerinde Co konsantrasyonları 0,21-1,41 mg/kg aralığında olup büyükten küçüğe sıraladığımızda ise altın otu>kekik>yaş çay>ısırgan otu>nane>kuşburnu>ıhlamur şeklindedir.

Mn değerlerine baktığımızda, Özenk, (2011) kuşburnu üzerine yaptığı bir çalışmada mangan içeriği 7,47-140,01 mg/kg arasında belirlemiştir. Çolak, (2014) yapmış olduğu çalışmada ıhlamur, altın otu ve ısırganda sırası ile mangan içeriğini $33,809 \pm 0,173$ mg/kg, $17,904 \pm 0,069$ mg/kg ve $12,169 \pm 0,056$ mg/kg bulmuştur. Türkmen ve ark., (2016) Giresun da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında mangan değerini 9,26-106 mg/kg aralığında belirlemiştir. Nakilcioğlu, (2019) çalışmasında mangan içeriğini bitkilerde kekik $16,48 \pm 0,28$ mg/kg, nane $35,74 \pm 0,57$ mg/kg, ıhlamur $37,65 \pm 2,02$ mg/kg, yeşil çay $249,32 \pm 1,62$ mg/kg, ısırgan otu $18,01 \pm 0,20$ mg/kg olarak bulmuştur. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Mn değeri 19,37 mg/kg olarak belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda Mn değeri 21,0-3563 mg/kg arasında en düşük ıhlamurda ve en yüksek yaş çayda

olmak üzere oldukça geniş aralıkta tespit edilmiş olup sıralama ise Yaş çay>kekik>ısırgan otu>nane>altın otu>kuşburnu>ihlamur şeklindedir.

Ni değerlerine baktığımızda, Basgel ve Erdemoğlu, (2006) çalışmasında nikel değerlerini ihlamurda 2,46 mg/kg, ısırganda 3,60 mg/kg ve kuşburnu da 2,90 mg/kg olarak belirlemiştir. Akgünlü, (2012) çalışmasında sebze olarak tüketilen 10 farklı yabancı bitkilerde mangan konsantrasyonu 1,5-23,7 mg/kg aralığında belirlemiştir. Esetlili ve ark., (2014) çalışmasında nikel değerlerini kekikte $3,52\pm 0,31$ mg/kg, ısırgan otunda $1,96\pm 0,27$ mg/kg, nanede $4,39\pm 0,65$ mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Çolak, (2014) yapmış olduğu araştırmada ihlamur, altın otu, ısırgan otu bitkilerinde nikel değerlerini sırası ile $0,254\pm 0,001$ mg/kg, $1,156\pm 0,004$ mg/kg ve $0,346\pm 0,002$ mg/kg olarak belirlemiştir. Türkmen ve ark., (2016) Giresun da yetişen yenilebilir bitki türünde metal değerleri üzerine yaptıkları çalışmalarında nikel değerini 4,71-6,21 mg/kg aralığında belirlemiştir. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Ni değerini 3,8760 mg/kg olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmamızda incelediğimiz bitkilerde Ni değeri 0,11-6,72 mg/kg arasında en düşük ısırgan otunda en yüksek ise yaş çay örneğinde tespit edilmiş olup sıralama ise yaş çay>altın otu>kekik>kuşburnu>ihlamur>nane>ısırgan otu şeklindedir.

Li değerlerine baktığımızda; Budağ ve Fırat (2005) çalışmasında *Ranunculus trichophyllus* bitkisinde Li elementini 1,69 mg/kg olarak belirlemiştir. Pakistan'da yapılan araştırmada 24 farklı bitkide lityum değerlerinin 10-78 mg/kg arasında oldukları tespit edilmiştir (Ata ve ark., 2011). Fidan ve ark., (2020) *O. Acutidens* bitkisinde yaptıkları çalışmada Li değerini $0,36\pm 0,03$ mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Özden, (2021) çalışmasında turp örneğinde kabuk+iç kısmında Li değeri $2,00\pm 0,01$ olarak belirlenmiştir. Bizim çalışma sonucumuzda nane, altın otu, yaş çay, kekik, ısırgan otu, kuşburnu ve ihlamur bitkilerinde Li değerleri 0,08-0,27 mg/kg aralığında en düşük ihlamurda ve en yüksek yaş çay bitkisinde tespit edilmiş olup sıralama ise yaş çay>altın otu>kekik>ısırgan otu>nane>kuşburnu>ihlamur şeklindedir.

Na değerleri; Akgünlü, (2012) çalışmasında sebze olarak tüketilen 10 farklı yabancı bitkilerde sodyum konsantrasyonu 491-6332 mg/kg aralığında belirlemiştir. Çolak, (2014) yaptığı çalışma sonucunda altın otu, ihlamur ve ısırgan otunda sırası ile sodyum değerlerini $52,654\pm 0,373$ mg/kg, $25,743\pm 0,177$ mg/kg, $75,478\pm 0,544$ mg/kg olarak bulmuştur. Yine Turan, (2014) bitkiler üzerine yapmış olduğu çalışmasında altın otu ve yeşil çayda sırası ile sodyum değerlerini $134,970\pm 1,811$ mg/kg, $354,894\pm 4,787$ mg/kg olarak belirlenmiştir. Saltan, (2015) yaptığı bir çalışmasında sodyum içeriğini ısırgan otunda 17816.67 ± 713 ile 36666.67 ± 1467 mg/kg olarak tespit etmiştir. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmalarında Na değerini 225,00 mg/kg olarak bulmuştur. Na 19-50 yaş yetişkin insanda günlük yeterli alım miktarı kadın ve erkekte 1,5 g olarak belirtilmiştir (Pekcan ve ark., 2016). Yaptığımız çalışma sonucunda

sodyum değerleri 545-808 mg/kg aralığında olup en düşük ıhlamur en yüksek ise ısırgan otunda tespit edilmiştir. Değerleri büyükten küçüğe sıraladığımızda ise ısırgan otu>nane>yaş çay>altın otu>kekik>kuşburnu şeklindedir.

Mg değerlerine baktığımızda, Çolak, (2014) çalışmasında bitkilerde magnezyum içeriği ıhlamur $1117,541 \pm 5,427$ mg/kg, altın otu $636,9623 \pm 3,58$ mg/kg, ısırgan otu $836,222 \pm 3,398$ mg/kg olarak bulunmuştur. Turan, 2014 yılında bitkiler üzerine yapmış olduğu çalışmasında altın otu ve yeşil çayda sırası ile Mg değerlerini $443,503 \pm 5,954$ mg/kg ve $752,858 \pm 10,088$ mg/kg olarak belirlemişlerdir. Saltan, (2015) çalışmasında ısırgan otunda $5736,67$ ile $33333,33$ mg/kg olarak magnezyum içeriği belirlemiştir. Fidan ve ark., (2020) *O. Acutidens* bitkisinde Mg değerini $1844,41 \pm 0,29$ mg/kg olarak belirlemiş yine Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmaları Mg değerini 2649 mg/kg olarak bulmuştur. Mg 19-50 yaş yetişkin insanda günlük yeterli alım miktarı kadın için 300 mg erkekte ise 350 mg olarak belirtilmiştir (Pekcan ve ark., 2016). Yaptığımız çalışma sonucunda magnezyum konsantrasyonları $1230-7335$ mg/kg aralığında olup en yüksek ısırgan otu en düşük altın otunda bulunmuştur. Sıralama ise ısırgan otu>kekik>nane>ıhlamur>yaş çay>altın otu şeklindedir.

B değerleri; Akgünlü, (2012) çalışmasında sebze olarak tüketilen 10 farklı yabancı bitkilerde bor konsantrasyonu $20,9-55,9$ mg/kg aralığında belirlemiştir. Çolak, (2014) yaptığı çalışmasında altın otu, ıhlamur ve ısırgan otunda sırası ile bor değerlerini $11,200 \pm 0,084$ mg/kg, $10,066 \pm 0,072$ mg/kg, $4,728 \pm 0,067$ mg/kg olarak bulmuştur. Turan, (2014) çalışmasında bitkilerde bor değerlerini $78,125-0,069$ mg/kg aralığında bulmuştur. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare subsp. gracile* örneklerini kullandığı çalışmaları B değerini $27,91$ mg/kg olarak bulmuştur. Yaptığımız çalışmamızda incelediğimiz nane, altın otu, yeşil çay, kekik, ısırgan otu, kuşburnu, ıhlamur bitkilerinde ortalama bor konsantrasyonları $5,58-49,2$ mg/kg arasında olup en düşük kuşburnu ve en yüksek nane bitkisinde bulunmuştur. Sıralama ise nane>altın otu>ısırgan otu>yaş çay>kekik>ıhlamur>kuşburnu şeklindedir.

K değerleri, Özrenk ve ark., (2011) kuşburnu meyvesinde ise $45405-11152$ mg/kg olarak tespit etmiştir. Çolak, (2014) yapmış olduğu çalışmasında altın otu, ıhlamur ve ısırgan potasyum değerlerini otunda sırası ile $5341,755 \pm 37,324$ mg/kg, $5844,79 \pm 40,053$ mg/kg ve $3830,348 \pm 34,195$ mg/kg olarak belirlemiştir. Saltan, (2015) çalışmasında ısırgan otunda $25733,33 \pm 1029$ mg/kg ve $42255,49 \pm 1695$ mg/kg değerlerini bulmuştur. Fidan ve ark., (2020) *O. Acutidens* bitkisinde yapmış olduğu çalışmasında potasyum değerini $19809,98 \pm 3,10$ mg/kg belirlemiştir. Fidan ve Fidan, (2021) Şırnak yöresinde *O. vulgare* örneklerinde K değerini $2441,01$ mg/kg olarak bulmuştur. Potasyumun 19-50 yaş yetişkin insanda günlük yeterli alım miktarı kadın ve erkekte $4,7$ g olarak belirtilmiştir (Pekcan ve ark., 2016). Bizim çalışmamızda K değeri $16780-41835$ mg/kg arasında olup en düşük altın otunda en yüksek ise ısırgan otunda bulunmuştur. Tablo 4.' te nane, kuşburnu ve ıhlamur bitkilerini istatistik

olarak incelediğimizde K değerinde diğer elementlere göre istatistik olarak anlamlı fark görülmüştür ($P<0.005$). Sıralama ise ısrırgan otu>nane>kuşburnu>ihlamur>yaş çay>kekik>altın otu şeklindedir.

Ayrıca çalışmamızda tüm bitki numunelerinde Ag metal ölçümü gerçekleştirilmiştir, ancak hiçbir numunelerde tespit edilmemiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Tablo 5: Bitkilerde kabul edilen metal referans sınır değerleri

Element	Yeterli veya normal (mg/kg) ^a	Fazla veya toksik (mg/kg) ^a	TKY (mg/kg) ^b pH 5-6 pH >6	FAO/WHO'ya göre (mg/kg) ^c
Cd	0,01-0,2	5-30	1-3	0,5
Pb	5-10	30-300	50-300	2
Fe	50-250 ^d	>500 ^d	-	30
Zn	27-150	100-400	150-300	50
Cu	5-30	20-100	50-140	5
Cr	0,1-0,5	5-30	100-100	0,5
Ni	0,1-5	10-100	30-75	5
Mn	30-300	400-1000	-	-
Co	0,02-1	15-50	-	-
Li	3-5	5-50	-	-
B	10-100	50-200	-	-
Ag	0,5	5-10	-	-

^a: (Kabata-Pendias A&Mukherjee A.B, 2007 ^b: (Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2005)

^c: (FAO/WHO, 2003) ^d: (Schulze ve ark., 2005)

Çalışmamızda doğadan toplanan bitki örneklerinde bitki besin element ve ağır metal tayini yapılmıştır. Bitki örneklerinin kullanılan kısımlarında Cd, Pb, Fe, Al, Zn, Cu, Cr, Ni, Mn, Co, Ag, Li, Na, Mg, B ve K elementleri ICP-OES ile içerikleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak Giresun bölgesinin farklı noktalarından temin edilen bitki örneklerini genel olarak irdelediğimizde, metaller açısından baktığımızda daha önceki yıllarda yapılmış olan çalışmalarla benzerlik gösterdiği gibi benzer olmayan yanları da vardır. Bulduğumuz değerler, besin elementleri ve ağır metal konsantrasyonu bitkiden bitkiye farklılık göstermiştir. Bitkiler için WHO ve Toprak yönetmeliğinin kabul ettiği sınır değerlerin içerisinde olduğu gibi olmayanlarında olduğu görülmüştür.

İstatistik açısından Cd değeri için bitkiler arasında anlamlı bir fark görülmemiştir ($p>0.005$). Cd ve Cr değeri bütün bitkilerde Ni değeri yaş çayda sınır değerlerin üzerinde ancak toksik seviye aralığında olmadığı görülmüştür. Al ve Mn değeri istatistik olarak incelediğimizde; yaş çayın diğer bitkiler ile arasında anlamlı fark olduğu görülmüştür($p<0.005$). Fe değeri kuşburnu haricinde diğer bitkilerde, Zn değeri ise nane bitkisinde sınır değerinin üzerinde tespit edilmiştir. Söz konusu kirliliğinin motorlu taşıtlar, çeşitli tarımsal faaliyetlerden kaynaklı olabileceği, bitkilerin yetiştiği yerlerde gübrelemenin fazla ve pestisit ilaçlarının kullanıldığı düşünülmektedir. Sınır değerinin üzerinde tespiti bulunan bitkilerde söz konusu canlılar üzerindeki etkisi açısından dikkat edilmesi

gerektiğini ortaya koymaktadır. Bitkileri topladığımız istasyonlar incelendiğinde, altın otu, kekik ve ısırgan otu bölge olarak yakın yerlerden alınmış olmasına rağmen Cd, Fe, Al, Cr, Ni elementleri en çok altın otunda; Mg, K elementleri ise en fazla ısırgan otunda tespit edilmiştir ve toplam metal değeri ise sırası en fazla ısırgan otu, kekik ve altın otunda şeklinde bulunmuştur. Söz konusu sonuçların bitkiden bitkiye farklılık gösterdiği görülmüştür. Yaş çayın diğer bitki örneklerinden Pb konsantrasyonunun yüksek olması sahile yakın ve trafiğin yoğun olduğu bölgeden alınmış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ancak söz konusu belirlenen limitlerin altında olduğundan herhangi bir sorun görülmemektedir.

Mg ve K elementleri insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. İncelediğimiz bu bitkiler bu iki element için insan beslenmesine önemli bir kaynak olabileceği düşünülmektedir.

Sağlık açısından önem arz eden ve şifa bulmak amacıyla içilen bu otların içerdiği mineral maddeler ve ağır metallerin insan vücuduna alımında ocakta kaynatılma oranının da önemli olduğunu vurgulamak isteriz.

Teşekkür

Projemize (FEN-BAP-A-270220-26) desteklerinden dolayı Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Akgünlü, S., (2012). Kilis ve Gaziantep Yöresinde Tüketilen Bazı Yabani Sebzelerin Mineral İçerikleri ve Mikrobiyolojik Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kilis.

- Ata, S., Farooq, F., Javed, S. (2011). Elemental profile of 24 common medicinal plants of Pakistan and its directlink with traditional uses, *Journal of Medicinal Plants Research* 5(26): 6164-6168.
- Başgel, S., Erdemoğlu, B. (2006). Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey, *Toplam Çevre Bilimi* 359, 82– 89
- Baş L. ve Demet, Ö., (1992). Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. *Ekoloji*, 42-6.
- Bayraktar, Ö.V, Öztürk, G ve Arslan, D, (2017). Türkiye’de Bazı Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Üretimi ve Pazarlamasındaki Gelişmelerin Değerlendirilmesi, *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 26 (2): 216–229
- Baytop, T., (1999). Türkiye’de Tıbbi Bitkilerle Tedavi (Geçmişte ve Bugün). Nobel Tıp Kitapevi, İstanbul.
- Bilgiç Alkaya ve ark., (2015). İstanbul Aktarlarında Satılan Bitkisel Çaylarda Ağır Metal Tayini, *Marmara İlaç Dergisi* 19: 136-140
- C. Yerli, T. Çakmakçı, U. Sahin ve Ş. Tüfenkçi, (2020). Ağır Metallerin Toprak, Bitki, Su ve İnsan Sağlığına Etkileri, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 9:103-114
- Çolak, C. (2014). Ülkemizde Geleneksel Tedavilerde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Tıbbi Bitkilerin Kök ve Çiçeklerinde Ağır Metal ve Mineral Besin Element Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, İstanbul
- Esetlili, B.Ç., Pekcan, T., Çobanoğlu, Ö., Aydoğdu, E., Turan. S., Anaç, D., 2014, Bazı Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Temel Bitki Besin Maddeleri ve Ağır Metal Konsantrasyonları, *Tarım Bilimleri Dergisi–journal of Agricultural* 20:229 -247
- FAO/WHO Codex Alimentarius International Food Standards Codex Stan -179, 2003. Codex Alimentarius commission.
- Fidan, H. & Fidan, M. (2021). Şırnak Yöresinde Alternatif Tedavi Amaçlı Kullanılan *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (K.Koch) Ietsw. Bitkisinin Element Analizi. *Şırnak Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1): 23-28.
- Fidan, M., Teğin, İ., Erez, M.E., Pınar, S.M., Hüseyin Eroğlu, H., Etnobotanik Amaçlı Kullanılan *Origanum acutidens* Bitkisinin Toplam FenolikFlovonoid İçeriği, Fenolik Bileşikleri ve Element Analizi, *Academic Platform Journal of Engineering and Science* 8-1,
- Kabata-Pendias A, Mukherjee AB. (2007)” *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag”, Berlin, Heidelberg.
- Kamran, S., Shafaqat, A., Samra, H., Sana, A., Samar, F., Muhammad, B. S., Hafiz, M. T., 2013, Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms, *Greener Journal of Environmental Management and Public Safety*, 2(4), 172–179.
- Leblebici S, Bahtiyar SD, Özyurt MS. 2012, Kütahya aktarlarında satılan bazı bitkilerin ağır metal içeriklerinin İncelenmesi, *DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29: 1-6.
- Li, L.H., (1981). Elementlerin jeokimyasal döngüleri ve insan pertürbasyonu. *Geochim Cosmochim Acta.*,45: 2073-2084.
- Özbolat, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4):502-521
- Özden, H. (2021). Siirt Yöresinde Halk Tarafından Şalgam Olarak Tüketilen Turp Bitkisinin Metal İçeriği ve Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, Siirt Üniversitesi, Kimya ABD. Siirt.
- Özkan, A. (2017). Antakya-Cilvegözü Karayolu Etrafındaki Tarım Arazilerinde ve Bitkilerdeki Ağır Metal Kirliliği, İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü, Hatay
- Özrenk, K., Gündoğdu, M., Doğan, A., (2012). Erzincan Yöresi Kuşburnu (*Rosa canina* L.) Meyvelerinin Organik Asit, Şeker ve Mineral Madde İçerikleri, *YYÜ TAR BİL DERG (YYU J AGR SCI)* 2012, 22 (1):20-2
- Pekcan, G., Şanlıer, N., Baş, M., (2016). Türkiye Beslenme Rehberi 2015, Ankara
- Saltan, F.Z. ve Canbay, H.S. 2015, Eskişehir’de Halk Arasında Kullanılan Bazı Bitkilerdeki Ağır Metal ve Besin Elementlerinin Belirlenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19(1), 83-90, 2015
- Schulze E-D, Beck E, Müller-Hohenstein K, Lawlor D, Lawlor K, Lawlor G. (2005) *Plant Ecology*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Seven T, Can B, Darende BN, Ocak S. (2018), Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimi Dergisi*, 1(2): 91-103.
- Stresty, T.V.S. ve Madhava Rao, K.V. (1999). Güvercin Kök Hücrelerinde Çinko ve Nikel Stresine Karşı Ultrastrüktürel Değişiklikler, *Çevresel ve Deneysel Botanik*, 41: 3-13.

- Şimşek, A. (2010). "Ordu İli ve Çevresindeki Doğal Vejetasyonda Yetişen Bazı Yenilebilir Yabani Bitki Türlerinin Mineral Madde Kompozisyonunun Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ordu üniversitesi, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Ordu
- T.C. 2005. Resmî gazete Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği. (Erişim Tarihi: 11.02.2022)
- Turan, Ş. (2014). Ülkemizde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Tıbbi Bitkilerin Yapraklarında Ağır Metal ve Mineral Besin Element İçeriklerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul
- Türkmen, M., Akyurt, İ., Duran, K., Türkmen, A. (2016). Giresun Yöresinden Bazı Yenilenebilir Bitkilerde Metal Birikimlerinin Değerlendirilmesi, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 6 (14), 99-105.
- URL-1: <https://www.google.com/intl/tr/earth/> (Erişim Tarihi: 22.06.21)
- URL-2: <https://www.google.com/intl/tr/earth/> (Erişim Tarihi: 22.06.21)
- Yaldız, G., Şekeroğlu, N. (2013). Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Bazı Ağır Metallere Tepkisi. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 6 (1): 80-84.
- Zengin, K.F ve Munzuroğlu, Ö., (2005). Fasulye Fidelerinin (*Phaseolus vulgaris* L.) Klorofil ve Karotenoid Miktarı Üzerine Bazı Ağır Metallerin (Ni⁺², Co⁺², Cr⁺³, Zn⁺²) Etkileri. F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(1); 164-172.

N-Bishop Çatısına Göre Regle Yüzeylerin Bazı Karakterizasyonları

Mustafa SEVİNÇ¹, Hatice KUŞAK SAMANCI^{2*}

Öz

Bu çalışmada, doğrultmanı N-Bishop çatısının elemanlarından ve dayanak eğrisi ise asli normalinin integral eğrisinden oluşan yeni bir regle yüzey tanımlaması yapılmıştır. Daha sonra, tanımlanan bu yeni regle yüzeyin dağılma parametresi, sitriksiyon çizgisi, Gauss ve ortalama eğriliği gibi diferansiyel geometrik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın sonunda ise bu yeni regle yüzey ile ilgili çeşitli örnekler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Regle yüzeyleri, Serret-Frenet çatısı, N-Bishop çatısı.

Characterizations of The Ruled Surfaces due to N-Bishop Frame

Abstract

In this study, a new ruled surface was defined by using the elements of the N-Bishop frame as a directed vector and the integral curve of the principal normal as a base curve. Then, the differential geometric properties of this new ruled surface such as distribution parameter, striction curve, Gaussian and mean curvature were examined. At the end of the work, various examples were presented related to this new ruled surface.

Keywords: Ruled surfaces, Serret-Frenet frame, N-Bishop frame.

¹Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Matematik Bölümü, Bitlis, Türkiye, mustafa.sevinc.13.13@gmail.com

²Bitlis Eren Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü, Bitlis, Türkiye, hkusak@beu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9812-1844>

²<http://orcid.org/0000-0001-6685-236X>

1. Giriş

Regle yüzeyler ilk kez G. Monge (1850) tarafından elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Guggenheimer (1963) ve Hoschek (1971) klasik geometrideki farklı bakış açıları ile regle yüzeylerini incelemişlerdir. Regle yüzeyler uzayda dayanak eğrisi veya taban eğrisi de denilen bir eğri üzerinde düz bir çizginin sürekli hareketi ile elde edilen yüzeylerdir. Düz çizgiler, doğrultman ve teğet yüzeylere dayanır. Diferansiyel geometride regle yüzeyler üzerine birçok çalışma yapılmış olsa da halen ilgi çeken konulardan birisi olmaya devam etmektedir. Regle yüzeyler özellikle basit bir yapıya sahip olduğu için mimarlık, mühendislik, mekanik, kinematik ve bilgisayar destekli tasarım, vb. gibi birçok alanda kullanılmasıyla daha da önem kazanmaktadır [Andaras (2011); Bottema ve Roth (1979)].

Diğer yandan, diferansiyel geometride Serret-Frenet formülleri Öklid uzayında bir eğri boyunca hareket eden bir parçacığın kinematik özelliklerini ifade eder. $\{\vec{T}, \vec{N}, \vec{B}\}$ çatısı olarak bilinen bu çatı sırasıyla teğet vektör, asli normal vektör ve binormal vektörden oluşmaktadır. Serret-Frenet çatısı diğer çatı çalışmalarının temel taşı olmuştur. Ayrıca, günümüze kadar eğrilerin özelliklerinin incelenmesinde çeşitli alternatif çatılar oluşturulmuştur. Bu alternatif çatılardan biri L. Bishop tarafından 1975 yılında bulunan Bishop çatısıdır [Bishop (1975)]. Yaylı (2012), Kılıçoğlu vd. (2013), Yüksel vd. (2015) Damar vd.(2017), Masal vd. (2019) regle yüzeylerini Bishop çatısına göre incelemişlerdir [Damar ve ark. (2017), Kılıçoğlu ve Hacısalihoğlu (2013), Masal ve Azak (2019), Yaylı ve Saraçoğlu (2012), Yüksel ve ark. (2015)]. Şentürk ve arkadaşları (2015) Öklid 3-uzayındaki regle yüzeylerini Darboux çatısı ile incelemişlerdir [Şentürk ve Yüce (2015)]. Ayrıca, Uzunoğlu ve arkadaşları daha önce Scofield tarafından tanımlanan C vektör alanını geliştirerek yeni bir alternatif hareketli çatı elde etmişlerdir (Uzunoğlu ve ark (2016), Scofield (1995)). Bu alternatif hareketli çatı N asli normal, C asli normalinin türevi doğrultusundaki birim vektörü ve W Darboux vektöründen oluşmak üzere $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ alternatif çatısıdır [Scofield (1995), Uzunoğlu ve ark (2016), Yılmaz ve ark.(2017)]. Dahası, Keskin ve arkadaşları $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ çatısına dayandırarak farklı bir alternatif Bishop çatısı üretmişlerdir. Bu çatıya N-Bishop çatısı denilmektedir. Başka bir deyişle, $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ alternatif hareketli çatısındaki asli normal vektörünün etrafında oluşan dönme hareketi ile N-Bishop çatısı oluşturulmuştur [Keskin ve ark. (2017)]. $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ alternatif çatısına göre doğrultu eğrilerinden oluşan açılabilir regle yüzeyin özelliklerini Yılmaz vd. (2017) çalışmışlardır. Ouarab ve arkadaşları ve ayrıca Şahiner Öklid 3-uzayında alternatif $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ çatısına göre genel regle yüzeylerinin geometrik özelliklerini incelemişlerdir [Quarab ve ark. (2018), Şahiner (2019)]. Çalışkan ve

arkadaşları ise dual uzayda alternatif çatıya göre regle yüzeylerini incelemişlerdir [Çalışkan ve ark.(2018)].

Bu çalışmamızda, doğrultmanı N-Bishop çatısının elemanlarından oluşan dayanak eğrisi asli normal vektörünün integral eğrisinden oluşan yeni regle yüzey tanımları verilmiş ve bu yüzeylerin geometrik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca yeni bir yaklaşım olarak N-Bishop çatısının Darboux vektörü doğrultusunda regle yüzeyleri de incelenmiş ve geometrik özellikleri ele alınmıştır. Çalışma sonunda, oluşturulan bu yeni regle yüzeyleri ile ilgili çeşitli örnekler verilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde ilk olarak, Öklid 3-uzayındaki bir eğrinin Serret-Frenet, $\{N,C,W\}$ ve N-Bishop çatılarının tanımları verilmiş ve regle yüzeyler ile ilgili bazı temel özellikler verilmiştir.

Tanım 2.1. $\lambda(s): I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^3$, s yay uzunluğu parametresi ile parametrelendirilmiş regüler bir eğri olsun. \vec{T} birim teğet vektör alanı, N asli normal vektör alanı ve B binormal vektör alanı olmak üzere λ eğrisinin Serret-Frenet çatısı $\vec{T} = \lambda'(s)$, $\vec{N} = \frac{\vec{T}'(s)}{\|\vec{T}'(s)\|}$, $\vec{B} = \vec{T} \times \vec{N}$ ile tanımlanır. Bu çatının türev formülleri ise $\vec{T}' = \kappa \vec{N}$, $\vec{N}' = -\kappa \vec{T} + \tau \vec{B}$, $\vec{B}' = -\tau \vec{N}$ denklemleri ile verilir. Eğrinin teğet çizgisinden sapma miktarı olan eğriliği ve oskülatör düzleminden sapma miktarı olan burulması sırasıyla $\kappa = \|\vec{T}'\|$ ve $\tau = -\langle \vec{B}', \vec{N} \rangle$ denklemleri ile elde edilir. $\kappa = 0$ ise eğri bir doğru, $\tau = 0$ ise eğri düzlemsel bir eğri olur [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2. (N-C-W Çatısı) $\lambda(s): I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^3$ üçboyutlu Öklid uzayında regüler bir eğri olsun. \vec{N} asli normal vektör, \vec{C} asli normalin türevi yönündeki birim normal vektör ve \vec{W} Darboux vektör yönündeki birim vektör olmak üzere $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ çatısı $\vec{N} = \vec{N}$, $\vec{C} = \frac{\vec{N}'}{\|\vec{N}'\|}$, $\vec{W} = \frac{\tau \vec{T} + \kappa \vec{B}}{\sqrt{\kappa^2 + \tau^2}}$ ile tanımlanır. $\{\vec{N}, \vec{C}, \vec{W}\}$ alternatif çatısının birinci ve ikinci eğriliği $f = \sqrt{\kappa^2 + \tau^2}$ ve $g = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \tau^2} \left(\frac{\tau}{\kappa} \right)'$ olmak üzere çatının türev formülleri $\vec{N}' = f \vec{C}$, $\vec{C}' = -f \vec{N} + g \vec{W}$, $\vec{W}' = -g \vec{C}$ olarak verilmiştir [Keskin ve Yaylı(2017); Uzunoğlu ve ark. (2016)].

Tanım 2.3. (N-Bishop Çatısı) $\lambda(s): I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^3$, s yay uzunluğu parametresi ile parametrelendirilmiş regüler bir eğri ve $\{\bar{N}, \bar{C}, \bar{W}\}$ çatısı da $\lambda(s)$ eğrisinin alternatif hareketli çatısı olsun. ψ açısı \bar{C} ile \bar{N}_1 arasındaki açısı olmak üzere $\{\bar{N}, \bar{C}, \bar{W}\}$ alternatif çatısı keyfi bir ψ açısı kadar $\lambda(s)$ eğrisinin birim normal vektörü boyunca döndürülsün. \bar{N} vektörü $\lambda(s)$ eğrisinin asli normali olmak üzere alternatif çatının diğer iki vektörü $\bar{C} = \cos \psi \bar{N}_1 + \sin \psi \bar{N}_2$ ve $\bar{W} = -\sin \psi \bar{N}_1 + \cos \psi \bar{N}_2$ olarak elde edilebilir. Eğrilikleri $k_1 = f \cos \psi(s)$, $k_2 = f \sin \psi(s)$ ve $\psi(s) = \int_{s_0}^s g(t) dt = \arctan\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ olup $\{\bar{N}, \bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ çatısı N-Bishop çatısı olarak adlandırılır. N-Bishop çatısının türev formülleri; $\bar{N}' = k_1 \bar{N}_1 + k_2 \bar{N}_2$, $\bar{N}_1' = -k_1 \bar{N}$ ve $\bar{N}_2' = -k_2 \bar{N}$ dir. κ ve τ Serret-Frenet eğrilikleri ile N-Bishop çatısının k_1 ve k_2 eğrilikleri arasında $f = \sqrt{\kappa^2 + \tau^2} = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}$ bağıntısı vardır [Keskin ve Yaylı(2017)].

Tanım 2.4. (N-Bishop Darboux Vektörü) Üç boyutlu Öklid uzayında $\gamma: I \subset \mathbb{R} \rightarrow M$ eğrisi verilsin. k_1 ve k_2 birinci ve ikinci eğrilik olmak üzere $\{\bar{N}, \bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ γ eğrisinin N-Bishop çatısı olsun. $\{\bar{N}, \bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ N-Bishop çatısının \bar{W}_d Darboux vektörü $\bar{W}_d = -k_2 \bar{N}_1 + k_1 \bar{N}_2$ ile tanımlanır [Kuşak Samancı (2020)].

Tanım 2.5. (Regle Yüzey) Üç boyutlu Öklid uzayında $M \subset E^3$ bir yüzey olmak üzere, $\forall P \in M$ noktasında E^3 'ün M de kalan bir doğrusu var ise M ye regle yüzey denir. Başka bir deyişle doğrunun doğurduğu yüzeye regle yüzey denir. $P \in M$ noktasından geçen ve M de kalan doğruya da M yüzeyinin doğrultmanı denir. $\lambda(s)$ dayanak eğrisi ve $X(s)$ doğrultman olmak üzere bir regle yüzey $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v \bar{X}(s)$ denklemi ile tanımlıdır [Damar ve ark.(2017); Hacısalihoglu (1983)].

Tanım 2.6. (Dağılma Parametresi) Öklid 3-uzayında $\gamma: I \times \mathbb{R} \rightarrow M$, $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v \bar{X}(s)$ denklemi ile verilen regle yüzeyin dağılma parametresi (drali)

$$P_x = \frac{\det[\lambda', \bar{X}, \bar{X}']}{\|\bar{X}'\|^2}$$

denklemleriyle tanımlanır. Regle yüzeyler için dağılma parametresi, koordinat değişimlerine göre en basit diferansiyel invaryanttır [Damar ve ark.(2017); Hacısalihoğlu (1983)].

Tanım 2.7. $\gamma(s, v)$ yüzeyi Öklid 3-uzayında bir regle yüzeyi olsun. $\gamma(s, v)$ yüzeyinin $\bar{\lambda}(s)$ sitriksiyon çizgisinin yer vektörü

$$\bar{\lambda}(s) = \lambda(s) - \frac{\langle \bar{X}', \bar{T} \rangle}{\|\bar{X}'\|^2} \bar{X}(s)$$

denklemleri ile verilir [Damar ve ark.(2017); Hacısalihoğlu (1983)].

3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde doğrultmanı N-Bishop çatısının elemanları ile oluşturulmuş yeni bir regle yüzey tanımlandıktan sonra, oluşturulan bu regle yüzeyin dağılma parametresi, sitriksiyon çizgisi, Gauss ve ortalama eğriliği gibi diferansiyel özellikleri incelenecektir.

3.1. N-Bishop Çatılı Regle Yüzeyler

Üç boyutlu Öklid uzayında tanımlanan regüler bir $\alpha(s)$ eğrisinin N-Bishop çatısına göre asli normalinin $\lambda(s) = \int \bar{N}(s) ds$ integral eğrisi dayanak eğrisi olarak alınırsa regle yüzeyin parametrik denklemi

$$\gamma: I \times R \rightarrow R^3,$$

$$(s, v) \rightarrow \gamma(s, v) = \lambda(s) + v\bar{X}(s) \quad (1)$$

şeklinde yazılır. $\bar{X}(s) = Sp\{\bar{N}, \bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ doğrultman vektörü N-Bishop çatısının elemanlarından oluşacak şekilde seçildiğinde $\forall x_1, x_2, x_3 \in R$ için $X(s)$ doğrultman vektörü

$$\bar{X}(s) = x_1 \bar{N} + x_2 \bar{N}_1 + x_3 \bar{N}_2, \quad (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1) \quad (2)$$

olur. Doğrultman vektörünün türevi alınırsa

$$\vec{X}' = (-x_2k_1 - x_3k_2)\vec{N} + x_1k_1\vec{N}_1 + x_1k_2\vec{N}_2 \quad (3)$$

olur. $\lambda(s)$ eğrisinin teğeti

$$\vec{T} = \vec{\lambda}'(s) = \left(\int \vec{N}(s) ds \right)' = \vec{N}, \quad (4)$$

olur. (2), (3) ve (4) denklemleri Tanım 2.6 da yerine yazıldığında $\lambda(s)$ eğrisinin dağılma parametresi

$$P_x = \frac{x_1x_2k_2 - x_1x_3k_1}{(x_2k_1 + x_3k_2)^2 + x_1^2(k_1^2 + k_2^2)} \quad (5)$$

olur. Tanım 2.7. den $\vec{\lambda}$ sitriksiyon çizgisinin yer vektörü

$$\vec{\lambda}(s) = \vec{\lambda}(s) - \frac{(x_2k_1 + x_3k_2)(-x_2k_1 - x_3k_2, x_1k_1, x_1k_2)}{(x_2k_1 + x_3k_2)^2 + x_1^2(k_1^2 + k_2^2)} \quad (6)$$

biçiminde elde edilir. Regle yüzeyin birinci esas formu

$$I = Eds^2 + 2Fdsdv + Gdv^2 \quad (7)$$

$$E = \langle \gamma_s, \gamma_s \rangle, F = \langle \gamma_s, \gamma_v \rangle, G = \langle \gamma_v, \gamma_v \rangle \quad (8)$$

bağıntısıyla verilir. Buna göre (1) ifadesinin s ve v ye göre türevleri hesaplanırsa

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \lambda'(s) + v \left(x_1\vec{N}' + x_2\vec{N}_1' + x_3\vec{N}_2' \right) \\ &= \vec{N} + v \left(x_1(k_1\vec{N}_1 + k_2\vec{N}_2) - x_2k_1\vec{N} - x_3k_2\vec{N} \right) \\ &= (1 - vx_2k_1 - vx_3k_2)\vec{N} + vx_1k_1\vec{N}_1 + vx_1k_2\vec{N}_2, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\gamma_v = x_1\vec{N} + x_2\vec{N}_1 + x_3\vec{N}_2 \quad (10)$$

bulunur. Daha sonra (9) ve (10) da elde edilen bu denklemler (8) ifadesinde yerine yazılırsa temel form katsayıları

$$E = (1 - vx_2k_1 - vx_3k_2)^2 + v^2x_1^2(k_1^2 + k_2^2), \quad F = x_1, \quad G = 1 \quad (11)$$

şeklinde bulunur. Bu katsayılar (7) de yerine yazılırsa yüzeyin birinci temel formu

$$I = \left[(1 - vx_2k_1 - vx_3k_2)^2 + v^2x_1^2(k_1^2 + k_2^2) \right] ds^2 + 2x_1 ds dv + dv^2$$

olarak bulunur. Yüzeyin ikinci esas formu için katsayıları ise

$$L = \frac{\det \begin{bmatrix} \vec{\gamma}_{ss}, \vec{\gamma}_s, \vec{\gamma}_v \end{bmatrix}}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}, \quad M = \frac{\det \begin{bmatrix} \vec{\gamma}_{sv}, \vec{\gamma}_s, \vec{\gamma}_v \end{bmatrix}}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}, \quad N = \frac{\det \begin{bmatrix} \vec{\gamma}_{vv}, \vec{\gamma}_s, \vec{\gamma}_v \end{bmatrix}}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \quad (12)$$

denklemlerinden hesaplanır. Bu denklemlerdeki kısmi türevler

$$\begin{aligned} \vec{\gamma}_{ss} &= \left(-v(x_2k_1' + x_3k_2' + x_1(k_1^2 + k_2^2)) \right) \vec{N} \\ &\quad + (k_1(1 - vx_2k_1 - vx_3k_2) + vx_1k_1) \vec{N}_1 \\ &\quad + (k_2(1 - vx_2k_1 - vx_3k_2) + vx_1k_2') \vec{N}_2, \\ \vec{\gamma}_{sv} &= -(x_2k_1 + x_3k_2) \vec{N} + x_1k_1 \vec{N}_1 + x_1k_2 \vec{N}_2, \\ \vec{\gamma}_{vv} &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

olarak elde edilir. Ayrıca yüzeyin normal vektör alanı $n = \frac{\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}$ olduğundan (9) ve (10) daki

türevlerinden yüzey normalini

$$\begin{aligned} \|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\| &= \sqrt{v^2x_1^2(x_3k_1 - x_2k_2)^2 + \left((1 - v(x_2k_1 + x_3k_2))x_3 - vx_1^2k_2 \right)^2 + \left((1 - v(x_2k_1 + x_3k_2))x_2 - vx_1^2k_1 \right)^2}, \\ \vec{n} &= \frac{1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \begin{bmatrix} vx_1(x_3k_1 - x_2k_2) \vec{N} \\ -\left((1 - v(x_2k_1 + x_3k_2))x_3 - vx_1^2k_2 \right) \vec{N}_1 \\ +\left((1 - v(x_2k_1 + x_3k_2))x_2 - vx_1^2k_1 \right) \vec{N}_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (14)$$

olarak elde edilir. Buradan hareketle ikinci esas formun katsayıları

$$L = \frac{1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \begin{bmatrix} (1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))^2 (x_2 k_2 - x_3 k_1) \\ + (1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2)) v x_1 (x_2 k_2' - x_3 k_1') \\ + v^2 x_1^3 (k_1' k_2 - k_1 k_2') \\ + (x_2 k_2 - x_3 k_1) v^2 x_1 (x_1 (k_1^2 + k_2^2) \\ + (x_2 k_1' + x_3 k_2')) \end{bmatrix}, \quad M = \frac{x_1 (x_2 k_2 - x_3 k_1)}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}, \quad N = 0$$

olarak hesaplanır. Ayrıca yüzeyin Gauss ve ortalama eğriliği sırasıyla

$$K = \frac{LN - M^2}{EG - F^2}, \quad H = \frac{EN - 2MF + GL}{2(EG - F^2)}$$

denklemleri ile verildiğinden bu eğrilikler

$$H_x = \frac{\begin{bmatrix} (1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))^2 (x_2 k_2 - x_3 k_1) \\ + (1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2)) v x_1 (x_2 k_2' - x_3 k_1') \\ + v^2 x_1^3 (k_1' k_2 - k_1 k_2') \\ + (x_2 k_2 - x_3 k_1) v^2 x_1^2 (k_1^2 + k_2^2) \\ + (x_2 k_1' + x_3 k_2') - 2x_1^2 \end{bmatrix}}{2 \|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\| \left[(1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))^2 + x_1^2 (v^2 (k_1^2 + k_2^2) - 1) \right]},$$

$$K_x = \frac{-x_1^2 (x_2 k_2 - x_3 k_1)^2}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|^2 \left[(1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))^2 + x_1^2 (v^2 (k_1^2 + k_2^2) - 1) \right]} \quad (15)$$

şeklinde bulunur.

Şimdi hesaplanan bu elemanlar doğrultusunda birkaç teorem ele alınacaktır.

Teorem 3.1.1. $\gamma: I \times R \rightarrow R^3$, $\gamma(s, v) = \vec{\lambda}(s) + v \vec{X}(s)$ regle yüzeyi verilsin. Yüzeyin açılabilir olması için gerek ve yeter şart X doğrultman vektörünün \vec{N}_1 ve \vec{N}_2 vektörlerinin gerdiği düzlemde bulunması ya da λ dayanak eğrisinin düzlemsel olması ve ayrıca k_1 ve k_2 eğrilikleri için $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_2}{x_3}$ eşitliğinin sağlanmasıdır.

İspat. Bir regle yüzeyin açılabilir olması için gerek ve yeter şart dağılma parametresinin sıfır olmasıdır. $k_1, k_2, x_3 \neq 0$ olmak üzere (5) denkleminde $P_X = 0$ alındığında $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_2}{x_3}$ eşitliği elde edilir.

Bu eşitlikten $X \in Sp\{\vec{N}_1(s), \vec{N}_2(s)\}$ olduğu görülür. Ayrıca $\psi(s) = \arctan\left(\frac{k_2(s)}{k_1(s)}\right)$ açısı \vec{C} ve \vec{N}_1 arasındaki açı olmak üzere, $\tau(s) = -\frac{d\psi(s)}{ds}$ burulması $\tau = 0$ olacağından eğrinin düzlemsel bir eğri olduğu anlaşılır.

Teorem 3.1.2. $\gamma: I \times R \rightarrow R^3$, $\gamma(s, v) = \vec{\lambda}(s) + v\vec{X}(s)$ regle yüzeyi verilsin. Eğer $\lambda(s)$ sitriksiyon çizgisi ise k_1 ve k_2 eğrilikleri arasında $x_2k_1 + x_3k_2 = 0$ koşulu sağlanır.

İspat. λ dayanak eğrisinin sitriksiyon çizgisi olması için Tanım 2.7 deki denklemde $\left\langle \frac{d\vec{\lambda}}{ds}, \vec{X}' \right\rangle = 0$ olmalıdır. O halde (3) ve (4) denklemleri kullanılarak $x_2k_1 + x_3k_2 = 0$ ifadesi elde edilir. Böylece ispat tamamlanır.

Teorem 3.1.3. $\gamma(s, v)$ yüzeyinin dayanak eğrisi sitriksiyon çizgisi ise dayanak eğrisi düzlemsel bir eğridir.

İspat. $k_2, x_2 \neq 0$ olmak üzere Teorem (3.1.2) den $x_2k_1 + x_3k_2 = 0$ ise $\frac{k_1}{k_2} = -\frac{x_3}{x_2} = sbt$ olacaktır. Bu denklemden $\tau = 0$ bulunur. Burulmanın sıfır olması ise eğrinin düzlemsel bir eğri olduğunu gösterir.

3.2. N-Bishop Çatısı ile Oluşturulan Özel Hallerdeki Regle Yüzeylerin Karakterizasyonları

Bu bölümde N-Bishop çatısının elemanları ile oluşturulan regle yüzey denkleminde özel durumlar alınarak oluşan regle yüzeylerin karakterizasyonları yapılacaktır.

3.2.1. X=N Doğrultman Vektörlü Regle Yüzeyler

Denklem (1)'de tanımlanan N-Bishop çatılı regle yüzeylerin genel denkleminde $x_1 = 1, x_2 = 0, x_3 = 0$ özel durumu alındığında $\gamma(s, v) = \vec{\lambda}(s) + v\vec{N}(s)$ asli normal doğrultman vektörlü regle yüzeyi denklemi oluşur. Bu özel durum için (5) denklemindeki regle yüzeyinin dağılma

parametresinin sıfır olduğu görülmektedir. Dağılma parametresi sıfır ise regle yüzeyi açılabilir bir regle yüzeydir. Şimdi bu özel durum için yüzeyin birim normali, Gauss eğriliği ve ortalama eğriliklerini inceleyelim.

Teorem 3.2.1.1. Öklid 3-uzayında alınan γ_N yüzeyi, λ dayanak eğrisinin \bar{N} birim normal vektörü tarafından üretilen regle yüzey olsun.

$v > 0$ için γ_N yüzeyinin dışa dönük birim normal vektörü

$$\bar{U}_N = \frac{k_2}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}} \bar{N}_1 - \frac{k_1}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}} \bar{N}_2$$

$v < 0$ için γ_N yüzeyinin içe dönük birim normal vektörü

$$\bar{U}_N = -\frac{k_2}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}} \bar{N}_1 + \frac{k_1}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}} \bar{N}_2$$

eşitlikleri ile hesaplanır.

İspat. $x_1 = 1, x_2 = 0,$ ve $x_3 = 0$ değerleri (14) denkleminde yerine yazılırsa özel durum için birim normal vektörü hesaplanmış olur.

Teorem 3.2.1.2. Öklid 3-uzayında alınan γ_N yüzeyi, λ dayanak eğrisinin \bar{N} birim normal vektörü tarafından üretilen regle yüzey olsun. M_N yüzeyinin ortalama ve Gauss eğriliği

$$H_N = \frac{v^2 (k_1' k_2 - k_1 k_2') - 2}{2v^3 (k_1^2 + k_2^2)^{3/2}}, \quad K_N = 0$$

dır.

İspat. (15) denkleminde verilen değerler yerine yazıldığında ispat tamamlanmış olur.

3.2.2. $X=N_1$ Doğrultman Vektörlü Regle Yüzey

(1) denkleminde tanımlanan N-Bishop çatısının elemanlarından oluşan regle yüzeylerin genel denkleminde $x_1 = 0, x_2 = 1,$ ve $x_3 = 0$ değerleri alındığında $\bar{N}_1(s)$ doğrultmanlı regle yüzey denklemi

$\gamma(s, v) = \bar{\lambda}(s) + v\bar{N}_1(s)$ olarak elde edilir. Bu koşullar (5) denkleminde yerine yazıldığında $P_{N_1} = 0$ dağılma parametresi elde edilir. O halde regle yüzeyinin açılabilir olduğu görülmektedir.

γ_{N_1} yüzeyi, λ dayanak eğrisi ve doğrultmanı \bar{N}_1 vektörü tarafından üretilen regle yüzey olsun. γ_{N_1} yüzeyinin birim normal vektörü

$$U_{N_1} = \frac{1-vk_1}{\sqrt{(1-vk_1)^2}} \bar{N}_2 = \bar{N}_2.$$

Teorem 3.2.2.1. Öklid 3-uzayında γ_{N_1} yüzeyi, λ dayanak eğrisi ve doğrultmanı \bar{N}_1 vektörü tarafından üretilen regle yüzey olsun. γ_{N_1} yüzeyinin ortalama ve Gauss eğriliği

$$H_{N_1} = \frac{(1-vk_1)^2 k_2 - k_1'}{2(1-vk_1)^{3/2}}, \text{ ve } K_{N_1} = 0$$

dir.

İspat. (15) denkleminde $x_1 = 0, x_2 = 1, \text{ ve } x_3 = 0$ değerleri yerine yazıldığında ispat tamamlanmış olacaktır.

3.2.3. $X=N_2$ Doğrultmanlı Regle Yüzey

$x_3 = 1, \text{ ve } x_1 = x_2 = 0$ özel koşulları alındığında $\bar{N}_2(s)$ doğrultmanlı regle yüzey denklemini $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v\bar{N}_2(s)$ olarak elde edilir. Dağılma parametresi $P_{N_2} = 0$ olduğu için regle yüzeyin açılabilir yüzey olduğu görülür. Bu bölümde bu özel koşullar ile oluşan regle yüzeyin geometrik özellikleri incelenecektir.

γ_{N_2} yüzeyi, λ dayanak eğrisi ve doğrultmanı N_2 vektörü tarafından üretilen regle yüzey olsun. γ_{N_2} yüzeyinin birim normal vektörü

$$U_{N_2} = -\frac{(1-vk_2)}{\sqrt{(1-vk_2)^2}} \bar{N}_1 = -\bar{N}_1.$$

Teorem 3.2.3.1. Üç boyutlu Öklid uzayında γ_{N_2} yüzeyi, λ dayanak eğrisi ve doğrultmanı \bar{N}_2 vektörü tarafından üretilen regle yüzey olsun. γ_{N_2} yüzeyinin ortalama ve Gauss eğriliği

$$H_{N_2} = -\frac{k_1(1-vk_2)^2 + k_2'}{2(1-vk_2)^3}, K_{N_2} = 0$$

olarak elde edilir.

3.2.4. Doğrultman Vektörü $X \in Sp\{\bar{N}, \bar{N}_1\}$ Tarafından Üretilen Regle Yüzey

$x_3 = 0$, ve $x_1^2 + x_2^2 = 1$ özel koşulları alındığında $X \in Sp\{\bar{N}, \bar{N}_1\}$ doğrultmanlı regle yüzey denklemi $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_1\bar{N} + x_2\bar{N}_1)$ olarak elde edilir.

Teorem 3.2.4.1. $X \in Sp\{\bar{N}, \bar{N}_1\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_1\bar{N} + x_2\bar{N}_1)$ regle yüzeyin dağılma parametresi

$$P_x = \pm \frac{x_1 \cdot k_2 \sqrt{1-x_1^2}}{k_1^2 + k_2^2 x_1^2} \quad (16)$$

olur.

Teorem 3.2.4.2. $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_1\bar{N} + x_2\bar{N}_1)$ ile verilen regle yüzeyinin açılabilir olması için gerek ve yeter şart $x_1 = 0$ veya $k_2 = 0$ olmasıdır.

İspat. Bir regle yüzeyin açılabilir olması için gerek ve yeter şart dağılma parametresinin sıfır olmasıdır. O halde (16) denklemindeki dağılma parametresi sıfıra eşitlenirse $\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot k_2}{k_1^2 + k_2^2 x_1^2} = 0$ denkleminde ya $x_1 = 0$, ya da $k_2 = 0$ olacaktır. O halde ispat tamamlanmış olur.

Teorem 3.2.4.3. $\gamma(s, v)$ yüzeyi $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_1\}$ doğrultmanlı regle yüzey denklemi olsun. $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin I. ve II. temel formu

$$I = \left[(1-vx_2k_1)^2 + v^2x_1^2(k_1^2 + k_2^2) \right] ds^2 + 2x_1 dsdv + dv^2$$

$$II = \frac{1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \left\{ \left[\begin{array}{l} (1-vx_2k_1)^2(x_2k_2) + (1-vx_2k_1)vx_1x_2k_2' \\ +v^2x_1^3(k_1'k_2 - k_1k_2') + x_2k_2v^2x_1(x_1(k_1^2 + k_2^2) + x_2k_1') \end{array} \right] ds^2 + 2(x_1k_2x_2) dsdv \right\}$$

olarak hesaplanır.

İspat. $E = (1-vx_2k_1)^2 + v^2x_1^2(k_1^2 + k_2^2)$, $F = x_1$, $G = 1$ katsayılarının kullanılmasıyla I. temel form

$$I = \left[(1-vx_2k_1)^2 + v^2x_1^2(k_1^2 + k_2^2) \right] ds^2 + 2x_1 dsdv + dv^2$$

olarak hesaplanır.

$$\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\| = \sqrt{(vx_1x_2k_2)^2 + (vx_1^2k_2)^2 + ((1-vx_2k_1)x_2 - vx_1^2k_1)^2}$$

olmak üzere (12) denkleminde II. temel formun katsayıları

$$L = \frac{1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \left[\begin{array}{l} (1-vx_2k_1)^2(x_2k_2) + (1-vx_2k_1)vx_1x_2k_2' \\ +v^2x_1^3(k_1'k_2 - k_1k_2') \\ +x_2k_2v^2x_1(x_1(k_1^2 + k_2^2) + x_2k_1') \end{array} \right], \quad M = \frac{x_1k_2x_2}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}, \quad N = 0$$

denklemleri ile hesaplanır. Böylece II. temel form

$$II = \frac{1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \left\{ \left[\begin{array}{l} (1-vx_2k_1)^2(x_2k_2) + (1-vx_2k_1)vx_1x_2k_2' \\ +v^2x_1^3(k_1'k_2 - k_1k_2') + x_2k_2v^2x_1(x_1(k_1^2 + k_2^2) + x_2k_1') \end{array} \right] ds^2 + 2(x_1k_2x_2) dsdv \right\}$$

halini alır.

Sonuç 3.2.4.4 $S_p\{\bar{N}, \bar{N}_1\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin birim normal vektörü

$$U = \frac{(-vx_1x_2k_2)\bar{N} + (vx_1^2k_2)\bar{N}_1 + (x_2 - vk_1)\bar{N}_2}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}$$

olur.

Sonuç 3.2.4.5. $Sp\{N, N_1\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin Gauss ve ortalama eğriliklerini bulmak için Teorem 3.2.4.3’de hesaplanan I. ve II. temel formun katsayılarından Gauss ve ortalama eğrilikleri

$$K = \frac{-x_1^2 x_2^2 k_2^2}{\|\gamma_s \times \gamma_v\|^2 \left[(1 - vx_2 k_1)^2 + x_1^2 (v^2 (k_1^2 + k_2^2) - 1) \right]},$$

$$H = \frac{\begin{bmatrix} (1 - vx_2 k_1)^2 x_2 k_2 + (1 - vx_2 k_1) vx_1 x_2 k_2' + v^2 x_1^3 (k_1' k_2 - k_1 k_2') \\ + x_2 k_2 \left(v^2 x_1 (x_1 (k_1^2 + k_2^2) + x_2 k_1') - 2x_1^2 \right) \end{bmatrix}}{2\|\gamma_s \times \gamma_v\|^2 \left[(1 - vx_2 k_1)^2 + x_1^2 (v^2 (k_1^2 + k_2^2) - 1) \right]}$$

olarak hesaplanır.

3.2.5. Doğrultman Vektörü $\bar{X} \in Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ Tarafından Üretilen Regle Yüzey

$x_2 = 0$ ve $x_1^2 + x_3^2 = 1$ özel koşulları alındığında $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı regle yüzey denklemi $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_1 \bar{N} + x_3 \bar{N}_2)$ olarak elde edilir.

Teorem 3.2.5.1 $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyi verilsin. $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin dağılıma parametresi

$$P_x = \pm \frac{x_1 \sqrt{1 - x_1^2 k_1}}{x_1^2 k_1^2 + k_2^2} \quad (17)$$

olarak elde edilir.

Teorem 3.2.5.2 $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin açılabilir olması için gerek ve yeter şart; $x_1 = 0$ veya $x_3 = 0$ veya $k_1 = 0$ olmasıdır.

İspat. Bir regle yüzeyin açılabilir olması için gerek ve yeter şart dağılma parametresinin sıfır olmasıdır. O halde (17) denklemindeki dağılma parametresi sıfıra eşitlendiğinde $P_x = 0$ olduğundan ya $x_1 = 0$ veya $x_3 = 0$ veya $k_1 = 0$ eşitlikleri sağlanacaktır. Böylece ispat tamamlanmış olur.

Sonuç 3.2.5.3 $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin I. temel form katsayıları

$$E = (1 - vx_3k_2)^2 + v^2x_1^2(k_1^2 + k_2^2), \quad F = x_1, \quad G = 1,$$

ve II. temel form katsayıları

$$L = \frac{(1 - vx_3k_2)^2(-x_3k_1) + (1 - vx_3k_2)(-x_3k_1')vx_1 + v^2x_1^3(k_1'k_2 - k_1k_2') - x_3k_1v^2x_1(x_1(k_1^2 + k_2^2) + x_3k_2')}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|},$$

$$M = -\frac{x_1x_3k_1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|},$$

$$N = 0$$

olarak hesaplanır. Burada $\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\| = \sqrt{(vx_1x_3k_1)^2 + ((1 - vx_3k_2)x_3 - vx_1^2k_2)^2 + (vx_1^2k_1)^2}$ dir.

Teorem 3.2.5.4 $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_1\bar{N} + x_3\bar{N}_2)$ regle yüzeyinin birim normal vektörü

$$U = \frac{(vx_1x_3k_2)\bar{N} - ((1 - vx_3k_2)x_3 - vx_1^2k_2)\bar{N}_1 - vx_1^2k_1\bar{N}_2}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|}.$$

Teorem 3.2.5.5 $Sp\{\bar{N}, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin Gauss ve ortalama eğrilikleri

$$H = \frac{\left[\begin{array}{l} (1 - vx_3k_2)^2(-x_3k_1) + (1 - vx_3k_2)vx_1(-x_3k_1') \\ + v^2x_1^3(k_1'k_2 - k_1k_2') + x_3k_1(-v^2x_1(x_1(k_1^2 + k_2^2) + x_3k_2') - 2x_1^2) \end{array} \right]}{2\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|((1 - vx_3k_2)^2 + x_1^2(v^2k_1^2 + v^2k_2^2) - 1)},$$

$$K = \frac{-x_1^2 x_3^2 k_1^2}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|^2 \left((1 - vx_3 k_2)^2 + x_1^2 (v^2 k_1^2 + v^2 k_2^2) - 1 \right)}$$

bağıntısından hesaplanır.

3.2.6. Doğrultman Vektörü $\vec{X} \in Sp\{\bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ Tarafından Üretilen Regle Yüzey

$x_1 = 0$ ve $x_2^2 + x_3^2 = 1$ özel koşulları alındığında $Sp\{\bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı regle yüzey denklemi $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_2 \bar{N}_1 + x_3 \bar{N}_2)$ olarak elde edilir.

Teorem 3.2.6.1 $Sp\{\bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin dağılma parametresi (5) denkleminde $P_X = 0$ olarak hesaplanır. Böylece $Sp\{\bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyi açılabilir bir regle yüzey belirtmektedir.

Sonuç 3.2.6.2 $Sp\{\bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyin I. ve II. temel formlarının katsayıları

$$E = (1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))^2, \quad F = 0, \quad G = 1,$$

$$L = \frac{1}{\|\vec{\gamma}_s \times \vec{\gamma}_v\|} \left[(1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))^2 (x_2 k_2 - x_3 k_1) \right], \quad M = 0, \quad N = 0$$

olarak bulunur.

Teorem 3.2.6.3 $Sp\{\bar{N}_1, \bar{N}_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v) = \lambda(s) + v(x_2 \bar{N}_1 + x_3 \bar{N}_2)$ regle yüzeyinin birim normal vektörü

$$U = \frac{\left[\left(-\sqrt{1-x_2^2} + vx_2 \sqrt{1-x_2^2} k_1 + v(1-x_2^2) k_2 \right) \bar{N}_1 + \left(x_2 - vx_2^2 k_1 - vx_2 \sqrt{1-x_2^2} k_2 \right) \bar{N}_2 \right]}{\sqrt{\left(-\sqrt{1-x_2^2} + vx_2 \sqrt{1-x_2^2} k_1 + v(1-x_2^2) k_2 \right)^2 + \left(x_2 - vx_2^2 k_1 - vx_2 \sqrt{1-x_2^2} k_2 \right)^2}}$$

denklemleri ile verilir.

Teorem 3.2.6.4. $Sp\{N_1, N_2\}$ doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin Gauss ve ortalama eğrilikleri

$$K = 0, \quad H = \frac{(x_2 k_2 - x_3 k_1)}{2(1 - v(x_2 k_1 + x_3 k_2))}.$$

3.2.7. Doğrultman Vektörü $\bar{X} \in \bar{W}_d$ Darboux Vektörü Tarafından Üretilen Regle Yüzeyi

N-Bishop çatısının Darboux vektörü $\bar{W}_d = -k_2 \bar{N}_1 + k_1 \bar{N}_2$ dir. W_d doğrultmanlı regle yüzey denklemini $\gamma: I \times R \rightarrow R^3$, $\gamma(s, v) = \bar{\lambda}(s) + v \bar{W}_d$ şeklinde yazılır.

Teorem 3.2.7.1. \bar{W}_d doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyin dağılma parametresi

$$P_{W_d} = \frac{-k_1' k_2 + k_1 k_2'}{(k_1')^2 + (k_2')^2}$$

eşitliği ile hesaplanır.

Teorem 3.2.7.2 \bar{W}_d doğrultmanlı $\gamma: I \times R \rightarrow R^3$, $\gamma(s, v) = \bar{\lambda}(s) + v \bar{W}_d$ regle yüzeyin açılabilir

olması için $\frac{k_1'}{k_2'} = \frac{k_1}{k_2}$ şartının sağlanması gerekir.

İspat. Bir regle yüzeyin açılabilir olması için dağılma parametresinin sıfır olması gerekir. O halde

$P_{W_d} = 0$ denkleminde $k_1 k_2' - k_2 k_1' = 0$ olmalıdır. Bu ifade $\frac{k_1'}{k_2'} = \frac{k_1}{k_2}$ eşitliğini verecektir. $k_2 \neq 0$ olmak

üzere $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)' = \frac{k_1' k_2 - k_2' k_1}{k_2^2} = 0$ koşulu sağlanır. Bu taktirde $\frac{k_1}{k_2} = sbt$ sonucuna ulaşılır. Teorem 3.1.1'e

göre $\psi = \arctan\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = sbt$ olmalıdır. Buna göre, $\tau = -\frac{d\psi}{ds} = 0$ olarak elde edilir. Ohalde dayanak

eğrisi düzlemsel bir eğridir. Böylece teorem ispatlanmış olur.

Sonuç 3.2.7.3 Tanım 2.7 deki sitriksiyon çizgisi denkleminde $\left\langle \frac{d\bar{\lambda}}{ds}, \bar{X}' \right\rangle = 0$ eşitliği sağlandığı için

$\gamma(s, v) = \bar{\lambda}(s) + v\bar{W}_d$ regle yüzeyinin sitriksiyon çizgisi dayanak eğrisine eşit olur.

Sonuç 3.2.7.4 \bar{W}_d doğrultmanlı $\gamma: I \times R \rightarrow R^3$, $\gamma(s, v) = \bar{\lambda}(s) + v\bar{W}_d$ regle yüzeyin I. ve II. temel formlarının katsayıları

$$E = 1 + v^2 \left[(k_1')^2 + (k_2')^2 \right], \quad F = v(k_2 k_2' + k_1 k_1'), \quad G = k_1^2 + k_2^2$$

$$L = \frac{\left[\left(k_1^2 (k_2')^2 - k_2^2 (k_1')^2 \right) v^2 - k_1^2 + k_1 k_2'' + k_2^2 + k_1'' k_2 \right]}{\sqrt{v^2 (-k_1 k_2' + k_1' k_2) + k_1^2 + k_2^2}}, \quad M = \frac{k_1 k_2' + k_1' k_2}{\sqrt{v^2 (-k_1 k_2' + k_1' k_2) + k_1^2 + k_2^2}}, \quad N = 0$$

olarak bulunur.

Sonuç 3.2.7.5 \bar{W}_d doğrultmanlı $\gamma: I \times R \rightarrow R^3$, $\gamma(s, v) = \bar{\lambda}(s) + v\bar{W}_d$ regle yüzeyinin birim normal vektörü

$$U_{W_d} = \frac{\left[(-k_1 k_2' + k_1' k_2) v N - k_1 N_1 + k_2 N_2 \right]}{\sqrt{v^2 (-k_1 k_2' + k_1' k_2) + k_1^2 + k_2^2}}.$$

Teorem 3.2.7.6 \bar{W}_d doğrultmanlı $\gamma(s, v)$ regle yüzeyinin Gauss eğriliği

$$K = \frac{k_1^2 (k_2')^2 + 2k_1 k_2 k_1' k_2' + (k_1')^2 k_2^2}{\left[v^2 (-k_1 k_2' + k_1' k_2) + k_1^2 + k_2^2 \right] \left[k_1^2 + k_2^2 + v^2 (k_1 k_2' + k_2 k_1')^2 \right]}$$

ve ortalama eğriliği

$$H = \frac{(k_1^2 + k_2^2) \left[\left(k_1^2 (k_2')^2 - (k_1')^2 k_2^2 \right) v^2 + k_2^2 - k_1^2 + k_1 k_2'' + k_1'' k_2 \right] - 2 \left[k_1' k_2' (k_1^2 + k_2^2) + k_1 k_2 \left((k_1')^2 + (k_2')^2 \right) \right]}{2 \left(k_1^2 + k_2^2 + v^2 (k_1 k_2' + k_2 k_1')^2 \right) \sqrt{v^2 (-k_1 k_2' + k_1' k_2)^2 + k_1^2 + k_2^2}}$$

denklemleri ile hesaplanır.

4. Sayısal Uygulamalar

Uygulama 4.1. $\alpha(s) = \left(5 \cos \frac{s}{13}, 5 \sin \frac{s}{13}, \frac{12s}{13} \right)$ uzay eğrisinin N-Bishop çatısındaki $\bar{N}(s)$ vektörünün integral eğrisini dayanak eğrisi ve bu eğrinin N-Bishop çatısının Darboux vektörü doğrultusunda alınan doğrultman ile oluşturulan $\gamma(s, v) = \int \bar{N}(s) ds + v \bar{W}_d(s)$ regle yüzeyini alalım. Bu regle yüzeyin dağılma parametresi, sitriksiyon çizgisi, yüzey birim normal vektörü, Gauss eğriliği ve ortalama eğriliğini hesaplayalım.

$\alpha(s)$ eğrisi birim hızlı olduğundan $\kappa = \frac{5}{169}$ ve $\tau = \frac{12}{169}$ bulunur. $\{N, C, W\}$ çatısının eğrilikleri

$f = \sqrt{\kappa^2 + \tau^2} = \frac{1}{13}$, $g = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \tau^2} \left(\frac{\tau}{\kappa} \right)' = 0$ dir. $\psi = s = sbt$. olduğundan N-Bishop çatısının eğrilikleri

$k_1 = f \cos s = \frac{1}{13} \cos s$, ve $k_2 = \frac{1}{13} \sin s$ olarak elde edilir. N-Bishop çatısının Darboux vektörü

$W_d = -k_2 N_1 + k_1 N_2 = \left(0, 0, \frac{1}{13} \right)$ dir. Dayanak eğrisi α ve doğrultmanı $\bar{X} = \bar{W}_d$ olan

$\gamma(s, v) = \int \bar{N}(s) ds + v \bar{W}_d(s) = \left(-13 \sin \frac{s}{13}, 13 \cos \frac{s}{13}, \frac{v}{13} \right)$ regle yüzeyini ele alalım. $\gamma(s, v)$ regle

yüzeyinin dağılma parametresi $P_{w_d} = 0$ dir. O halde $\gamma(s, v)$ regle yüzeyi bir açılabilir regle yüzeydir.

Tanım 2.7 de verilen striksiyon çizgisi denkleminde $\left\langle \bar{X}', \frac{d\bar{\lambda}}{ds} \right\rangle = 0$ olduğu için $\bar{\alpha}(s) = \bar{\alpha}(s)$ elde

edilir. Yani $\gamma(s, v)$ regle yüzeyi için sitriksiyon çizgisi ve dayanak eğrisi birbirine eşit olur. $\gamma(s, v)$ regle yüzeyin birim normal vektörü

$$n = \left(-\sin \frac{s}{13}, \cos \frac{s}{13}, 0 \right),$$

I. temel formun katsayıları

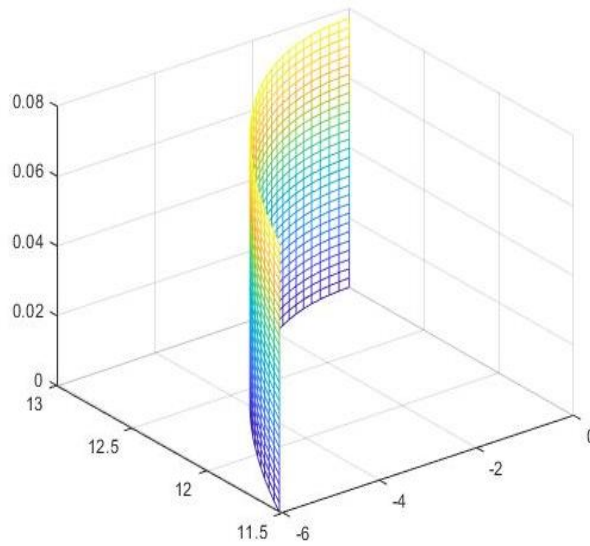
$$E = 1, F = 0, G = \frac{1}{169}$$

olmak üzere I. temel formu $I = ds^2 + \frac{1}{169} dv^2$ olarak hesaplanır. II. temel formun katsayıları

$$L = \frac{-1}{13}, M = N = 0$$

olmak üzere II. esas form sıfıra eşit olacaktır. Gauss ve ortalama eğrilikleri ise

$$K = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} = 0 \text{ ve } H = \frac{EN - 2MF + GL}{2(EG - F^2)} = \frac{1}{26} \text{ eşitlikleriyle hesaplanır.}$$



Şekil 1. $\gamma(s, v) = \left(-13 \sin \frac{s}{13}, 13 \cos \frac{s}{13}, \frac{v}{13} \right)$ regle yüzeyi

Uygulama 4.2. $\alpha(s) = \left(\sqrt{2} \cos \frac{s}{2}, \sqrt{2} \sin \frac{s}{2}, \frac{\sqrt{2}s}{2} \right)$ uzay eğrisinin N-Bishop çatısındaki $\bar{N}(s)$

vektörünün integral eğrisi ve doğrultmanı N-Bishop çatısının Darboux vektörü ile üretilen

$\gamma(s, v) = \int \bar{N}(s) ds + v \bar{W}_d$ regle yüzeyinin dağılma parametresi, sitriksiyon çizgisi, yüzey birim

normal vektörü, Gauss eğriliği ve ortalama eğriliğini hesaplayalım.

$\alpha(s)$ eğrisi birim hızlı bir eğri olmak üzere Serret-Frenet çatısının eğrilik ve burulması

$\kappa = \frac{\sqrt{2}}{4}$, ve $\tau = \frac{\sqrt{2}}{4}$ dir. $\{\bar{N}, \bar{C}, \bar{W}\}$ çatısının eğrilikleri ise $f = \sqrt{\kappa^2 + \tau^2} = \frac{1}{2}$, ve

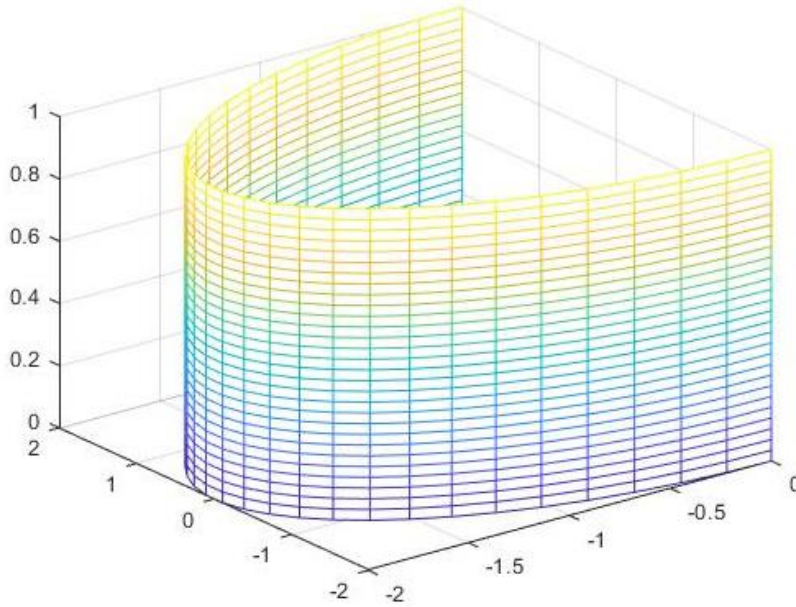
$g = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \tau^2} \left(\frac{\tau}{\kappa} \right)' = 0$ dir. N-Bishop çatısının eğrilikleri $k_1 = f \cos s = \frac{1}{2} \cos s$ ve $k_2 = \frac{1}{2} \sin s$ olur.

N-Bishop çatısının Darboux vektörü $\bar{W}_d = -k_2 \bar{N}_1 + k_1 \bar{N}_2 = (0, 0, 1)$ dir. Ohalde regle yüzeyin

denklemini $\gamma(s, v) = \left(-2 \sin \frac{s}{2}, 2 \cos \frac{s}{2}, v \right)$ olarak elde edilir ve dağılma parametresi $P_{W_d} = 0$ olduğu için açılabilir yüzeydir. Tanım 2.7 den $\left\langle \overline{X'}, \frac{d\vec{\lambda}}{ds} \right\rangle = 0$ eşitliği sağlandığı için $\gamma(s, v)$ regle yüzeyin sitriksiyon çizgisi ve dayanak eğrisi birbirine eşit olur. Regle yüzeyin birim normal vektörü $n = \left(-\sin \frac{s}{2}, \cos \frac{s}{2}, 0 \right)$ dir. $E = 1, F = 0, G = 1$ olduğu için I. esas formu $I = ds^2 + dv^2$ eşitliğiyle elde edilir. $L = \frac{-1}{2}, M = N = 0$ olduğu için II. esas formu sıfır olacaktır. Gauss ve ortalama eğrilikleri ise

$$K = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} = 0, \quad H = \frac{EN - 2MF + GL}{2(EG - F^2)} = -\frac{1}{4}$$

olarak hesaplanır.



Şekil 2. $\gamma(s, v) = \left(-2 \sin \frac{s}{2}, 2 \cos \frac{s}{2}, v \right)$ regle yüzeyi

Teşekkür

Bu çalışma ikinci yazarın danışmanlığında birinci yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Andaras,C., Recio,T., Tabera, L.F., Sendra, J.R., Villarino,C., (2011), Proper real reparametrization of rational ruled surfaces. *Comput. Aided Geom. Des.*, 28(2), 102-113.
- Bishop, R. L. (1975). There is more than one way to frame a curve. *Am. Math. Mon.*, 82(3), 246-251.
- Bottema O.,Roth B., (1979). Theoretical kinematics, North-Holland Publishing Company, New York, p.558.
- Çalışkan A., Şenyurt S., (2018). Curves and ruled surfaces according to alternative frame in dual space. *Commun. Fac.Sci.Univ. Ank.Ser.A1 Math.Stat.*, 69 (1), 684-698.
- Damar. E., Yuksel, N., Vanlı, T.A., (2017), The ruled surfaces according to type-2 Bishop frame in E^3 . *Int. Math. Forum*, 2(12), No.3, 133-143.
- Hacısalıhoğlu, H.H., (1983), Diferansiyel geometri II. Gazi Üniversitesi Yayınları.
- Keskin, O., Yaylı, Y., (2017), An application of N-Bishop frame to spherical images for direction curves. *Int. J. Geom. Methods Mod. Phys.*, 14(11).
- Kılıçoğlu, Ş., Hacısalıhoğlu, H.H., (2013). On the ruled surfaces whose frame is the Bishop frame in the Öklidean 3-space. *Int. Electron. J. Geom.*, 6(2), 110-117.
- Kuşak Samancı H., (2020). N-Bishop Darboux vector of a timelike curve in Minkowski 3 Space. *Journal of Science and Arts*, 3(52), 519–528.
- Masal, M., Azak, A., (2019). Ruled surfaces according to Bishop frame in the Öklidean 3-spaces. *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci.* 89(2), 415-424.
- Ouarab, S., Ouazzani, A., Izıd, M. (2018). Ruled surfaces with alternative moving frame in Öklidean 3-space. *International J. of Math. Sci. & Engg. Appls.(IJMSEA)*, 43-58.
- Scofield, P.D., (1995), Curves of constant precessions. *Amer. Math. Monthly*, 102(6), 531-537.
- Senturk, G.Y., Yuce, S., (2015), Characteristic properties of the ruled surface with Darboux frame In E^3 . *Kuwait J. Sci.*, 42(2), 14-33.
- Şahiner B. (2019) Ruled surfaces according to alternative moving frame, arXiv:1910.06589.
- Uzunoğlu, B., Gök, I.,Yaylı, Y., (2016), A New approach on curves of constant precession. *Appl. Math. Comput.*, 275, 317-323.
- Yaylı, Y., Saraçoğlu, S., (2012). Different approaches to ruled surfaces. *SDU Journal of Science*, 7(1), 56-58.
- Yılmaz, B., Ramis, Ç., Yaylı, Y., (2017). On developable ruled surface of the principal direction curve. *Konuralp Journal of Mathematics*, 5(2), 172-180.
- Yüksel, N.,Vanlı, A.T., Damar, E., (2015) 3-boyutlu Öklidyen uzayda Bishop çatılı DNA ve regle yüzeyler. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Muş İli ve Çevresinin Depremsellik Parametrelerinin Uzaysal Dağılımı ve Maksimum Magnitüd Değeri

Nazlı Ceyla ANADOLU KILIÇ^{1*}

Öz

Yapılan çalışmada Muş il merkezli (38.73°K Enlem ve 41.49°D Boylam) 200 km yarıçapındaki dairesel alanın depremsellik parametreleri, depremsellik parametrelerinin uzaysal dağılımı ve maksimum magnitüd değeri belirlenmiştir. Bu amaçla 1900-2020 yılları arasında meydana gelen $M \geq 3.0$ olan deprem verileri Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü deprem kataloğundan alınmıştır. Depremsellik parametrelerinin belirlenebilmesi ve haritalanabilmesi için çalışma alanı $0.25^\circ K \times 0.25^\circ D$ $r=0.25$ olacak şekilde 285 alt bölgeye ayrılmıştır. Hesaplama yapılabilen her bir alt alanda Gutenberg-Richter bağıntısındaki “b” katsayısı En Büyük Olasılık Yöntemi kullanılarak, depremsellik parametreleri ise Poisson Modeline göre hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda çalışma alanının $0.60 \leq b \leq 0.97$ aralığında değişim gösteren nispeten küçük “b” değerleri ile karakterize olduğu görülmüştür. $M_w=5.5$ ve $M_w=6.0$ magnitüd değerlerindeki depremlerin tekrarlanma periyotlarının sırası ile $10 \leq T_r \leq 290$ ve $25 \leq T_r \leq 775$ aralıklarında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Aynı magnitüd değerlerinin 50 ve 100 yıllık zaman dilimleri içerisinde yaratacağı ortalama tehlike oranı değerleri ise yine sırası ile 0.80 ve 0.74 olarak hesaplanmıştır. Çalışma alanının tamamını kapsayacak “ m_{max} ” değerinin belirlenebilmesi için yapılan değerlendirmeler sonucunda $7.2 \leq m_{max} \leq 7.3$ aralığının olası-güvenilir olduğu bunun için de Kijko-Sellevol-Bayes teorisinin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Depremsellik, “b” değeri, Depremsellik parametreleri, Maksimum magnitüd değeri, Muş.

Spatial Distribution of the Seismicity Parameters and Maximum Magnitude Value of Muş Province and its Vicinity

Abstract

In the study, the seismicity parameters, spatial distribution of seismicity parameters and maximum magnitude value were determined in a circular area with a 200 km radius, which is centered in Mus (38.73°N Latitude ve 41.49°E Longitude). For this purpose, the earthquakes of magnitude $M \geq 3.0$ were used, which were taken from Kandilli Observatory and Earthquake Research Institute’s earthquake catalog, in the period time between 1900-2020. The study area was divided into 285 subregions as $0.25^\circ N \times 0.25^\circ E$ $r=0.25$ for the determination of seismicity parameters and mapping. For each subregion, which could be calculated, the coefficient “b” in the Gutenberg-Richter was calculated using the maximum likelihood method, seismicity parameters were calculated according to Poisson Method rules. As a result of the calculation, a relatively low value of “b” changing in the range of $0.60 \leq b \leq 0.97$, was seen. It was determined that the recurrence periods of earthquakes with magnitude values of $M_w=5.5$ ve $M_w=6.0$ changing in the range of $10 \leq T_r \leq 290$ and $25 \leq T_r \leq 775$, respectively. For the same magnitude values, the average hazard ratio values were calculated as 0,80 and 0.74, respectively in 50 and 100 year time periods. It was determined that the range of $7.2 \leq m_{max} \leq 7.3$ was possible-reliable and Kijko-Sellevol-Bayes theory was more suitable, as a result of the evaluations in order to determine the “ m_{max} ” value for the whole study region.

Keywords: Seismicity, “b” value, Seismicity parameters, Maximum magnitude value, Mus.

¹Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Nevşehir, Türkiye, nazlianadolu@nevsehir.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-8769-3510>

1. Giriş

Deprem oluşumunun uzay ve zaman içerisindeki dağılımı ile ilgilenen deprensellik çalışmaları belirlenen coğrafi bir bölgede, belirli bir zaman dilimi içerisinde geçmişte meydana gelen deprem verilerinden hareketle gelecekte oluşma olasılığı bulunan depremin; jeolojik, tektonik ve istatistiksel veriler ve yaklaşımlar kullanılarak tanımlanması ve yorumlanması aşamalarından oluşmaktadır. Bu bağlamda deprenselliği en genel ifade ile herhangi bir bölgedeki deprem oluşma potansiyeli olarak ifade etmek mümkündür.

Herhangi bir bölgenin deprem potansiyelini belirlemek için ise öncelikle deprem istatistiğinin temel bağıntısı olarak kabul edilen $\log N = a - bM$ (Gutenberg ve Richter, 1954) eşitliğindeki “a” ve “b” regresyon katsayılarının doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. “a” katsayısı ortalama yıllık sismisite indeksi olarak tanımlanmaktadır. İnceleme yapılan bölgenin genişliğine ve gözlem süresine bağlı olarak değişim gösteren “a” katsayısı, deprem faaliyet düzeyi ile ilişkili bir parametredir. Sismotektonik parametre olarak adlandırılan “b” katsayısı ise en önemli deprensellik parametrelerinden biri olarak kabul edilmekte ve bu nedenle de çok fazla sayıda çalışmaya konu olmaktadır (Miyamura, 1962; Mogi, 1967; Scholz, 1968; Wyss, 1973; Abercrombie, 1996; Amelung ve King, 1997; Wiemer ve Wyss, 1997; Wiemer ve Katsumata, 1999; Sobiesiak, 2000; Enescu ve Ito, 2002; Westerhaus ve ark., 2002). Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre “b” katsayısının deprem oluşumunun fiziği ile doğrusal ilişkisi ve kabuktaki gerilme ile olan ters ilişkisi göz önüne alınarak deprem tahmini çalışmaları için öncü bir parametre olarak kullanılabilirliği kabul edilmiştir. Ve en genel ifade ile büyük bir “b” değeri düşük bir gerilme düşümünü buna karşılık küçük bir “b” değerinin ise yüksek bir gerilme düşümünü ifade ettiği belirtilmiştir (Lomnitz ve Singh, 1976). “b” katsayısı ile ilgili yapılan bir diğer çalışma türü ise bölgeler arasında gösterdiği değer farklılığı üzerine olmuştur (Gutenberg ve Richter, 1954; Everden, 1970; Shi ve Bolt, 1982; Bath, 1983; Turcotte, 1986; McNally ve James 1989; Udias ve Mezcuca, 1997). Genel olarak “b” katsayısının dünyanın değişik bölgeleri için farklı değer aralıklarında ($0.3 \leq b \leq 2.6$) olduğu buna karşılık Gutenberg-Richter bağıntısındaki ortalama “b” katsayısının sismik olarak aktif bölgelerin çoğu için yaklaşık olarak 1.0 olduğu kabul edilmektedir (Frohlich ve Davis, 1993).

“a” ve “b” katsayılarının elde edilmesiyle birlikte herhangi bir bölge için seçilecek bir magnitüd değerinin tekrarlanma periyodu, ileriye dönük olarak belirlenecek bir zaman dilimi içerisinde yaratacağı tehlike oranı ve oluşma olasılığını hesaplamak da mümkün olabilmektedir.

Herhangi bir bölgenin deprenselliğini yansıtmak için gerekli olan bir diğer önemli parametre ise en büyük bölgesel magnitüd (m_{max}) değeridir. “ m_{max} ” değerinin hesaplanabilmesi için ise “b” katsayısı dışında deprem aktivite oranı (λ)’nın belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. “ λ ” katsayısı;

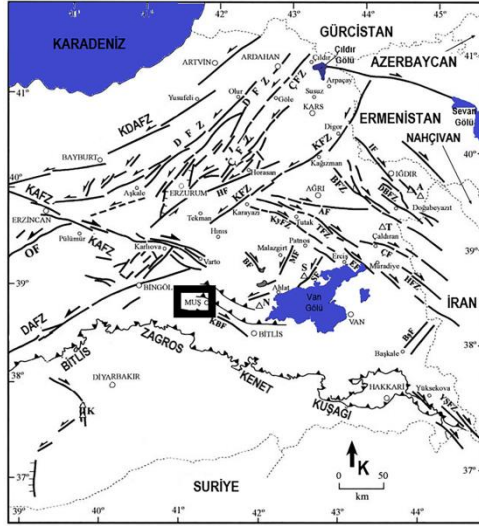
çalışma alanı içerisinde inceleme yapılan zaman aralığı ve bu süre içerisinde meydana gelen deprem sayısı ile ilişkili olarak tanımlanmaktadır (Kijko ve Sellevol 1989, Kijko ve Graham, 1998). Ancak “ λ ” katsayısı “a” ve “b” katsayıları gibi herhangi bir bölgenin deprem etkinliğini değerlendirmek için tek başına kullanılabilir veya farklı bölgelerin deprem etkinliklerini değerlendirmek için karşılaştırma yapmaya imkan verebilecek yeterlikte değildir. Bu nedenle “ λ ” katsayısının “ m_{max} ” değerinin elde edilmesi için gerekli yardımcı bir parametre olarak kullanılması daha uygun olacaktır.

Sonuç olarak elde edilen bütün depremsellik parametrelerinin bir arada değerlendirilmesi ile birlikte herhangi bir bölgenin deprem potansiyelini dolayısı ile deprem tehlikesini tanımlamak ve deprem risk analizi çalışmalarına altlık oluşturmak mümkün olabilmektedir.

Yapılan çalışmada ise; özellikle son yıllarda önemli tektonik hareketliliklerin yaşandığı Kuzey Anadolu Fay Zonu (KAFZ) ile Doğu Anadolu Fay Zonu (DAFZ)’nin etkisi altında karmaşık bir deformasyon alanı içerisinde yer alan Muş ili ve çevresi çalışma alanı olarak belirlenmiştir. Türkiye’de neotektonik dönemde oluşan ve Dünya’da da tektonik açıdan özel bölgelerden biri olarak kabul edilen Doğu Anadolu Sıkışma Bölgesi içerisinde yer alan çalışma alanı önemli tektonik yapılar ile komşu olması nedeniyle güncel sismoloji çalışmaları için oldukça elverişlidir. Bu nedenle öncelikle çalışma alanı içerisinde meydana gelen depremlerin zaman ve uzaya bağlı değişimleri incelenmiştir. Birbirinden farklı araştırmacılar tarafından geliştirilen çeşitli istatistiksel yöntemler ve yaklaşımlar kullanılarak depremsellik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen depremsellik parametrelerinin uzaya bağlı değişimleri haritalanmış ve çalışma alanı içerisinde alt alanların birbiri ile karşılaştırılarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Muş ili ve çevresi, tektonik özellikleri Arap ve Avrasya plakalarının kıta-kıta çarpışması sonucunda gelişen Doğu Anadolu Bölgesi sınırları içerisinde, Türkiye’nin en önemli iki transform fayı olan KAFZ ile DAFZ’nin kesiştiği Karlıova Kesişim Bölgesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Karmaşık bir deformasyon alanı içerisinde yer alan çalışma alanının depremselliği ve deprem tehlikesi üzerinde KAFZ, DAFZ ve Karlıova Kesişim Bölgesi dışında başta Bulanık Fayı, Malazgirt Fayı ve Kavakbaşı Fayı olmak üzere çok sayıda irili ufaklı fay sistemi oldukça etkilidir (Şekil 1).



A-Ağrı Dağı, K-Karacadağ, N- Nemrut Dağı, S-Süphan Dağı, T-Tendürek Dağı, AF-Ağrı Fayı, BF-Bulanık Fayı, ÇF-Çaldıran Fayı, EF-Erciş Fayı, HF-Horasan Fayı, IF-Iğdır Fayı, MF-Malazgirt Fayı, OF-Ovacık Fayı, SF-Süphan Fayı, BFZ-Balklıgölü Fay Zonu, BŞF-Başkale Fayı, ÇFZ-Çobandede Fay Zonu, DFZ-Dumlu Fay Zonu, HFZ-Hasan Timur Fay Zonu, KBF-Kavakbaşı Fayı, KFZ-Kağızman Fay Zonu, DBFZ-Doğubayazıt Fay Zonu, DAFZ-Doğu Anadolu Fay Zonu, KyFZ-Karayazı Fay Zonu, KAFZ-Kuzey Anadolu Fay Zonu, TFZ-Tutak Fay Zonu, YŞF-Yüksekova-Şemdinli Fay Zonu, KDAFZ-Kuzey Doğu Anadolu Fay Zonu

Şekil 1. Çalışma alanı ve yakın çevresine ait önemli tektonik yapılar (Bozkurt, 2001'den düzenlenmiştir)

Şekil 1'de görüldüğü gibi Muş ili depremselliği ve deprem tehlikesi üzerinde fay sistemleri dışında Ağrı, Bingöl, Bitlis ve Erzurum illerinin de etkisi bulunmaktadır. Hem tarihsel hem de aletsel dönemde tektonik açıdan oldukça aktif olan çalışma alanı içerisinde meydana gelen depremler incelendiğinde volkanik faaliyetlerin de bölge için göz ardı edilmemesi gereken bir olgu olduğu görülmektedir (Dölek, 2014). En genel ifade ile Doğu Anadolu Bölgesi'nde K-G sıkışmalı tektonik rejim altında deformasyona uğrayan ve KAFZ ile DAFZ'nun etkisi altında karmaşık bir deformasyon alanı içerisinde yer alan çalışma alanında meydana gelen depremler genel olarak doğrultu atımlı faylar ile karakterize edilirler (Ketin, 1977; Şaroğlu ve ark., 1987; Paerce ve ark., 1990; Örgülü ve ark., 2003; Dhont ve Chorowicz, 2006; Işık ve ark., 2012; Akyüz ve ark., 2010; Kadirioğlu ve ark., 2011).

Muş ili ve çevresinin güncel depremsellik parametrelerinin belirlenebilmesi için Muş il merkezli (38.73°K Enlem ve 41.49° D Boylam) 200 km yarıçapındaki dairesel alan içerisinde 1900-2020 yılları arasında meydana gelen $M \geq 3.0$ olan depremlere ait veriler Kandilli Rasathanesi Deprem Araştırma Enstitüsü (KRDAE) deprem kataloğundan elde edilmiştir. Ancak bu deprem verilerinin yapılan çalışmada kullanılabilmesi için bir takım işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Bu işlemler sırası ile:

Katalogun Homojen Hale Getirilmesi: Belirli bir bölgede belirli bir zaman aralığında meydana gelen depremlerin kaydedildiği deprem kataloglarında deprem verileri farklı magnitüd ölçeklerinde (M_b , M_s , M_L , M_d) yer almaktadır. Ancak yapılan depremsellik çalışmalarından anlamlı sonuçlar elde edebilmek için kullanılacak deprem verilerinin birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir. Kataloglarda farklı magnitüd ölçeklerinde yer alan deprem verilerinin tercih edilen magnitüd ölçeğine dönüştürülmesi depremsellik çalışmaları için oldukça önemli olmakla birlikte özellikle incelenmek istenen bir durum söz konusu değil ise bütün deprem verilerinin üst limitte

doyma uğramaması nedeni ile moment magnitüd ölçeğine (M_w) dönüştürülmesi kabul gören bir mühendislik yaklaşımıdır. M_w doygunluk problemi olmayan tek magnitüd ölçeği olup özellikle büyük magnitüdü depremleri tanımlamak için tercih edilen bir ölçektir. Magnitüd ölçeklerinin dönüştürülmesi işlemi sırasında öncelikle farklı nedenlere bağlı olarak deprem magnitüd değerlerinin belirlenip kataloglara işlenmesinin sıfır hata payı ile yapılmasının mümkün olmadığı kabul edilmesi gerekmektedir. Bu duruma bağlı olarak da regresyon tekniği seçiminde sadece tek bir değişkenin değil hem bağımlı değişkenin hem de bağımsız değişkenin hata içerebileceği göz önüne alınmalıdır (Yücemen, 2011). Yapılan çalışmada da farklı magnitüd ölçekleri arasındaki ilişkileri belirleyebilmek ve deprem verilerini belirlenen magnitüd ölçeğine dönüştürebilmek için ortogonal regresyon yöntemi tercih edilmiştir. Böylelikle KRDAE kataloğundan alınan deprem verilerinin tamamının Moment Magnitüd (M_w) ölçeğine dönüştürülmesi için gerekli bağıntılar elde edilmiştir. Elde edilen bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki ve ilişki katsayısına ait bilgiler Tablo 1’de verilmiştir.

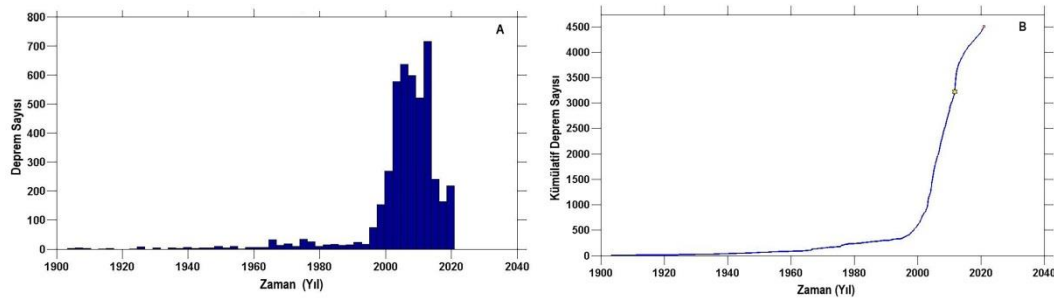
Tablo 1. Farklı Magnitüd Ölçekleri Arasındaki İlişkiler

Bağımlı Değişken	Bağımsız Değişken	Belirlenen İlişki	İlişki Katsayısı
M_w	M_b	$M_w = -0.499512 + 1.14462 * M_b$	0,97
	M_d	$M_w = 0.143588 + 1.01002 * M_d$	0,96
	M_L	$M_w = -0.171097 + 1.0694 * M_L$	0,98
	M_s	$M_w = 1.16389 + 0.8008 * M_s$	0,96

Katalogdaki bağımlı ve bağımsız olayların birbirinden ayrılması: Depremsellik çalışmalarına başlamadan önce, çalışma alanı için oluşturulan homojen deprem kataloğunda yer alan bağımlı ve bağımsız olayların birbirinden ayrıştırılması gerekmektedir. Deprem sayısını arttırarak deprem sayısı-zaman ilişkisini etkileyen artçı şok, deprem yığılımları, deprem çiftleri ve öncü şok gibi bağımlı olayların homojen deprem kataloğundan ayrıştırılmasıyla istatistiksel olarak güvenilir depremsellik parametrelerinin ve deprem oluşma olasılıklarının belirlenmesi mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmada bu işlemi gerçekleştirebilmek için MATLAB tabanlı ZMAP 6.0 (Wiemer, 2001) paket programında Reasenber algoritması (Reasenber, 1985) tercih edilmiştir. Yapılan işlem sonucunda 4506 deprem verisinden oluşan tek bir magnitüd ölçeğinde homojen ve bağımlı olaylardan arındırılmış bir katalog elde edilmiştir.

Katalogun belirlenen bir alt magnitüd değerine göre tamamlanması: Tamamlılık; katalogda yer alan depremlerin tamamının ideal ve arzu edilen şekilde büyükten küçüğe doğru tamam olması olarak tanımlanmaktadır. Ancak teoride kabul edilen bu durum pratikte her zaman yakalanamayabilir. Bu nedenle deprem katalogları için tamamlılık sınırının yani tamamlılık magnitüd değerinin belirlenmesi gerekmektedir. “ M_c ” olarak sembolize edilen bu değer; belirli bir alanda, belirli bir zaman aralığı içerisinde kaydedilmiş deprem verilerinden oluşan deprem kataloğu

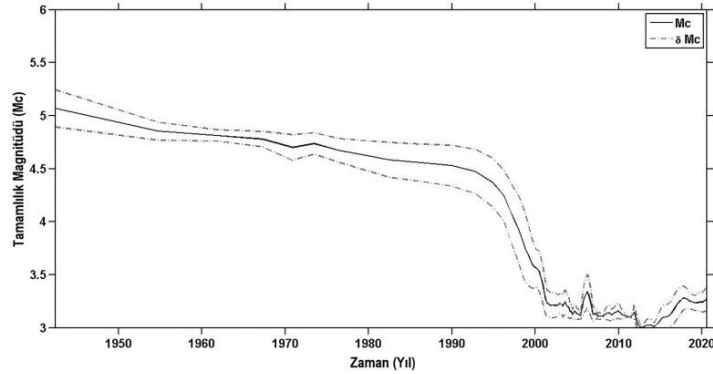
içerisinde güvenilirliği yüksek en küçük magnitüd değeri olarak kabul edilmektedir. Depremsellik parametrelerinin güvenilir olarak elde edilmesinde hem uzaya ve zamana bağlı olarak değişim gösteren “ M_c ” değeri hem de hazırlanan katalogda yer alan deprem verilerinin sayısı oldukça etkilidir. Bu nedenle katalogun tamamı ya da büyük bir çoğunluğu için geçerli bir “ M_c ” değeri belirlenirken, bu değer olabildiğince az sayıda deprem verisinin katalogdan uzaklaştıran bir değer olmasına özen gösterilmelidir. Genel olarak yapılan depremsellik çalışmaları incelendiğinde “ M_c ” değerinin 1900’lü yıllar özellikle de 1900-1990 yılları arasındaki dönem için görece olarak büyük değerlere karşılık geldiği görülür. Buna karşılık 2000’li yılların başlaması ile birlikte ise “ M_c ” değeri daha küçük değerler ile karakterize olmaya başlamaktadır. “ M_c ” değerinin yıllar içerisindeki bu değişimi; artan teknoloji ile deprem kayıt istasyon sayılarının artması ve bunun bir doğal sonucu olarak da daha küçük magnitüdü depremlerin kataloglara girmeye başlaması ile ilişkili bir durumdur. Aslında deprem kayıt istasyon sayısının artması “ M_c ” değerinin doğru belirlenmesini önemli ölçüde iyileştirdiği gibi yeni kayıt istasyonlarının sisteme düzenli olarak dahil edilmesi ile birlikte “ M_c ” değerinin doğru belirlenmesi giderek zorlaşan karmaşık bir hal almaktadır. Yapılan çalışmada öncelikle 1900-2020 yılları arasında çalışma alanının sismik aktivitesindeki değişimleri gözlemleyebilmek için depremlerin normal ve kümülatif dağılımları Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. ZMAP programı ile hesaplanan 1900-2020 yılları arasında meydana gelen depremlerin yıllara göre dağılımı (A: Normal dağılım, B: Kümülatif dağılım)

Çalışma alanı içerisinde 1900-2020 yılları arasında meydana gelen depremlerin normal ve kümülatif dağılımları incelendiğinde “ M_c ” değerinin yaklaşık olarak 1900-2000 yılları arasındaki dönem için nispeten büyük magnitüd değerleri ile temsil edileceğini tahmin etmek oldukça kolaydır. Ancak bu değişimin yıllar içerisindeki gelişimini daha detaylı inceleyebilmek için yapılan çalışmada “ M_c ” değerinin zamana bağlı değişimi MATLAB tabanlı ZMAP 6.0 (Wiemer, 2001) paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. “ M_c ” değerinin belirlenmesi için literatürde birbirinden farklı yöntemler bulunmaktadır. Yapılan çalışmada ise homojenize hale getirilen deprem kataloğu kullanılarak pencere başına en az 10 olay olmak üzere 100 olay tanımlanarak Maximum Curvature (MAXC; Wiemer ve Wyss, 2000) yöntemi tercih edilmiştir (Şekil 3). Daha önce de belirtildiği gibi deprem magnitüd değerlerinin belirlenip kataloglara işlenmesinin sıfır hata

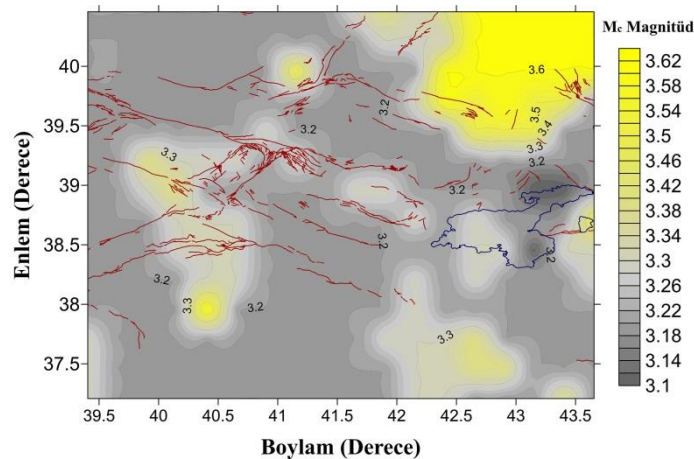
payı ile yapılması mümkün olamamaktadır. Bu nedenle “ M_c ” değerinin zamana bağlı değişiminin gözlenmesi esnasında olası hata payı 0.1 olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3. ZMAP programı ile hesaplanan 1900-2020 yılları arasında “ M_c ” magnitüd değerinin zamana bağlı değişimi

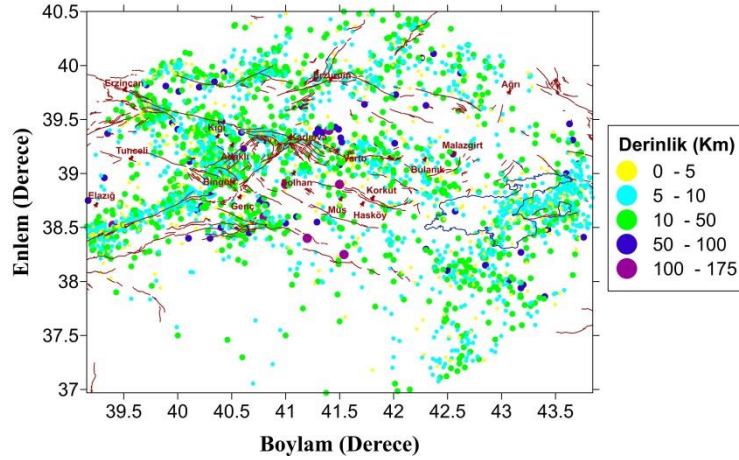
Şekil 3 incelendiğinde 1900-1998 yılları arasında “ M_c ” değerinin yaklaşık olarak 5.2’den 4.0’a kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum ilk yıllarda özellikle de 1900-1965 yılları arasında kataloğun sınırlı sayıda deprem verisi içermesi, içerdiği deprem verilerinin de büyük magnitüdü olması ile ilişkilidir. Artan deprem kayıt istasyonu sayısı ve küçük magnitüdü depremlerin kataloğa girme oranının artması ile birlikte düşme eğilimine başlayan “ M_c ” değeri 2005 yılında artış göstermektedir. 2005 yılında “ M_c ” değerinde gözlenen bu artış bölgede artan sismik faaliyetler özellikle de 23.03.2005 ve 06.06.2005 tarihlerinde meydana gelen ($M_w=5.7$) depremler ile ilişkilidir. 2005-2015 yılları arasında 3.1 seviyelerine kadar inen “ M_c ” değeri 2015 yılından sonra bölgenin artan sismik faaliyetlerine bağlı olarak artmaya başlamış ve 3.3 ile 3.4 arasında değişim göstermiştir.

Zamana bağlı değişimi incelenen “ M_c ” değerinin uzaya bağlı değişiminin incelenmesi için çalışma alanı $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ ’lik aralıklarla gridlenmiştir. Ancak “ M_c ” değerinin uzaya bağlı değişimi incelenirken zamana bağlı değişimin incelendiği yöntem ve kriterlerin aynı şekilde uygulanmasına dikkat edilmelidir (Şekil 4).



Şekil 4. ZMAP programı ile hesaplanan çalışma alanı M_c magnitüd değeri dağılım haritası

arasında değişim gösteren orta büyüklükte depremler ve %1'nin ise $7 < M_w < 8$ arasında değişim gösteren büyük depremlerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7. 1900-2020 yılları arasında meydana gelen depremlerin derinlik dağılım haritası

Şekil 7 incelendiğinde çalışma alanı içerisinde meydana gelen depremlerin %98.6'sının 0-60 km derinliğinde değişim gösteren sığ depremlerden oluştuğu geriye kalan %1.4'lük kısmının ise 60-175 km aralığında değişim gösteren orta derinlikte depremlerden oluştuğu görülmektedir.

Katalogun hazır hale getirilmesi ile birlikte çalışma alanının depremsellik parametrelerinin ve “ m_{max} ” değerinin belirlenmesi için kullanılacak yöntemler ve teoriler belirlenmiştir. Bu kapsamda öncelikle $\log N = a - bM$ bağıntısındaki “a” ve “b” katsayılarının belirlenmesi için verdiği güvenilir sonuçlar nedeniyle Aki (1965) tarafından geliştirilen En Büyük Olasılık (EBO) Yöntemi tercih edilmiştir. $\log N = a - bM$ bağıntısındaki “b” katsayısının en önemli istatistik giriş parametresi olarak kabul edildiği yöntemde “a” katsayısı çalışma alanının aktivite seviyesini ifade etmektedir. EBO yönteminde rasgele değişken $N_i (i = 1, 2, \dots, n)$ bir Poisson dağılımı gösterir, yani olasılık dağılım fonksiyonu;

$$P(a, b; N_i) = \exp(-\langle N_i \rangle) * \langle N_i \rangle^{N_i} * \langle N_i! \rangle^{-1} \quad (1)$$

ile verilir. Burada $\langle N_i \rangle = 10^{a-bM}$ 'dir. Gözlemlerin bağımsız olduğu kabul edilirse;

$$a = \log \sum_{i=1}^n N_i - \log \sum_{i=1}^n 10^{-bM} \quad (2)$$

$$b = \frac{0.4343}{\frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} - M_{min}} \quad (3)$$

olarak elde edilir.

“a” ve “b” katsayılarının elde edilmesi ile birlikte depremlerin hem mekan hem de zaman açısından birbirinden bağımsız bir şekilde meydana geldikleri varsayımına dayalı olan Poisson

Modeli esasına göre bir yıldaki M ve M'den büyük deprem sayısı $n(M)$, incelenen zaman periyodu T, tekrarlanma periyodu T_r ve t yıl için deprem tehlike oranı R_t olmak üzere;

$$T_r = 1/n(M) \quad (4)$$

$$R_t = 1 - e^{-n(M)*t} \quad (5)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

En büyük bölgesel magnitüd “ m_{max} ” değerinin belirlenebilmesi için; inceleme alanı içerisinde belirli zaman aralığında (T) meydana gelen en küçük magnitüdü depreme (m_{min}) eşit ya da daha büyük magnitüdü depremlerin hepsinin (n) kaydedildiği varsayılmaktadır. Bu durumda “ m_{min} ” değerinin bilindiği ve tamamlılık magnitüdü olarak ifade edildiği görülmektedir. Magnitüd değerlerinin bağımsız, özdeş dağılmış olduğu ve bilinmeyen parametre olan “ m_{max} ” değerinin magnitüd aralığının üst sınırı olduğu varsayılır. Literatürde “ m_{max} ” değerini belirlemek için farklı araştırmacılar tarafından geliştirilmiş farklı teoriler yer almaktadır. Genel olarak kabul edilmiş bir teori bulunmadığı için yapılan çalışmada “ m_{max} ” değerinin belirlenmesi için Kijko-Sellevoll (K-S) ve Kijko-Sellevoll-Bayes (K-S-B) teorileri tercih edilmiştir.

Kijko-Sellevoll (K-S) Teorisi: m_n gözlenen en büyük magnitüd değeri olmak üzere (m_{max}^{obs});

$$F_{M_n}(m) = \begin{cases} 0 & \rightarrow m < m_{min} \\ [F_M(m)]^n & \rightarrow m_{min} \leq m \leq m_{max} \\ 1 & \rightarrow m > m_{max} \end{cases} \quad (6)$$

Beklenen değer $M_n E(M_n)$,

$$E(M_n) = \int_{m_{min}}^{m_{max}} m dF_{M_n}(m) = m_{max} - \int_{m_{min}}^{m_{max}} F_{M_n}(m) dm \quad (7)$$

$$m_{max} = E(M_n) + \int_{m_{min}}^{m_{max}} [F_M(m)]^n dm \quad (8)$$

$$m_{max} = m_{max}^{obs} + \int_{m_{min}}^{m_{max}} [F_M(m)]^n dm \quad (9)$$

(9) no'lu bağıntıda eşitliğin her iki tarafında “ m_{max} ” değeri yer aldığı için muhtemel “ m_{max} ” değerini elde etmek için iterasyon işlemi yapılmalıdır. $\Delta = \int_{m_{min}}^{m_{max}} [F_M(m)]^n dm$ kadar “ m_{max} ” değerinde bir artma görülür.

$$F_M(m) = \begin{cases} 0 & \rightarrow m < m_{min} \\ \frac{1 - \exp[-\beta(m - m_{min})]}{1 - \exp[-\beta(m_{max} - m_{min})]} & \rightarrow m_{min} \leq m \leq m_{max} \\ 1 & \rightarrow m > m_{max} \end{cases} \quad (10)$$

(10) no'lu bağıntıyı takiben gerekli olan integral hesaplamalarıyla birlikte;

$$\Delta = \int_{m_{min}}^{m_{max}} \left[\frac{1 - \exp[-\beta(m_{max}^{obs} - m_{min})]}{1 - \exp[-\beta(m_{max} - m_{min})]} \right]^n dm \quad (11)$$

(11) no'lu bağıntının daha basit bir şekilde çözümünü yapabilmek için Cramer yaklaşımı uygulanabilir. Cramer (1961)'e göre $[F_M(m)]^n$ değeri yaklaşık olarak $\exp\{-n[1 - F_M(m)]\}$ değerine eşittir. Gerekli olan yer değiştirmeler yapıldıktan sonra;

$$\Delta = \frac{E_1(n_2) - E_1(n_1)}{\beta \exp(-n_2)} + m_{min} \exp(-n) \quad (12)$$

bağıntısı elde edilir.

Burada; $n_1 = n / \{1 - \exp[-\beta(m_{max} - m_{min})]\}$; $n_2 = n_1 \exp[-\beta(m_{max} - m_{min})]$, $E_1(\cdot)$ integral üstel fonksiyon olarak belirtilmiştir. $E_1(z) = \int_z^\infty \exp(-\zeta) / \zeta d\zeta$ ve yaklaşık olarak $E_1(z) = \frac{z^2 + a_1 z + a_2}{z(z^2 + b_1 z + b_2)} \exp(-z)$ olarak yazılabilir. Bu bağıntıda yer alan katsayılar; $a_1 = 2.334733$; $a_2 = 0.250621$; $b_1 = 3.330657$; $b_2 = 1.681534$ olarak ifade edilmiştir (Abramowitz ve Stegun, 1970).

$$m_{max} = m_{max}^{obs} + \frac{E_1(n_2) - E_1(n_1)}{\beta \exp(-n_2)} + m_{min} \exp(-n) \quad (13)$$

(13) no'lu bağıntı mevcut hali ile eşitliğin sağ tarafında bulunan ve aynı zamanda “ m_{max} ” içeren n_1 ve n_2 ifadeleri nedeniyle “ m_{max} ” için değerlendirici değildir. Genel bir ifade ile “ m_{max} ” için bir değerlendirme elde etmek için (13) no'lu bağıntıya iterasyon uygulanmalıdır. Sonuç olarak Kijko-Sellevoll yöntemi (K-S) yapılan düzeltmeler sonucunda (14) no'lu bağıntıda gösterildiği şekilde elde edilir:

$$VAR(\hat{m}_{max}) = \sigma_M^2 \left[\frac{E_1(n_2) - E_1(n_1)}{\beta \exp(-n_2)} + m_{min} \exp(-n) \right]^2 \quad (14)$$

Kijko-Sellevoll-Bayes (K-S-B) Teorisi:

$$\Delta = (C_\beta)^n \int_{m_{min}}^{m_{max}} \left[1 - \left(\frac{p}{p + m - m_{min}} \right)^q \right]^n dm \quad (15)$$

Cramer yaklaşımı uygulandıktan sonra ise (16) no'lu bağıntı elde edilir;

$$\Delta = \frac{\delta^{1/q+2} \exp [nr^q/(1-r^q)]}{\beta} [\Gamma(-1/q, \delta r^q) - \Gamma(-1/q, \delta)] \quad (16)$$

Burada; $r = p/(p + m_{max} - m_{min})$, $c_1 = \exp[-n(1 - C_\beta)]$, $\delta = nC_\beta$ ve $\Gamma(\dots)$ eksik gama fonksiyonu olarak tanımlanmakta ve (17) no'lu bağıntı elde edilir.

$$\hat{m}_{max} = m_{max}^{obs} + \frac{\delta^{1/q+2} \exp [nr^q/(1-r^q)]}{\beta} [\Gamma(-1/q, \delta r^q) - \Gamma(-1/q, \delta)] \quad (17)$$

(16) no'lu bağıntıda eşitliğin her iki tarafında “ m_{max} ” değeri yer aldığı için muhtemel “ m_{max} ” değerini elde etmek için iterasyon işlemi yapılmalıdır. Sonuç olarak Kijko-Sellevoll-Bayes (K-S-B) teorisi yapılan düzeltmeler sonucunda (18) no'lu bağıntıda gösterildiği şekilde elde edilir:

$$VAR(\hat{m}_{max}) = \sigma_M^2 + \left[\frac{\delta^{1/q+2} \exp [nr^q/(1-r^q)]}{\beta} [\Gamma(-1/q, \delta r^q) - \Gamma(-1/q, \delta)] \right]^2 \quad (18)$$

σ_M standart sapma olarak belirtilmiştir.

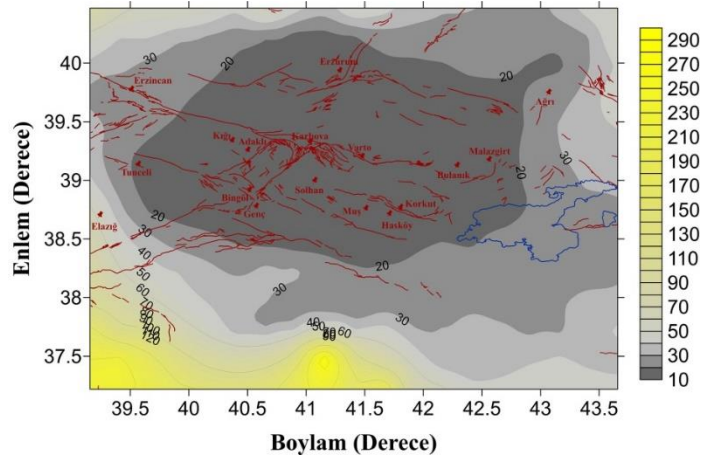
3. Araştırma Bulguları

Yapılan çalışmada deprensellik parametrelerinin belirlenebilmesi için çalışma alanı $0.25^\circ K \times 0.25^\circ D$ $r=0.25^\circ$ olacak şekilde 285 alt alana ayrılmıştır. Oluşturulan alt alanlarda 10 depremden az deprem olması halinde o alt alan değerlendirme dışı bırakılmış ve toplamda 253 alt alan için deprensellik parametreleri hesaplanabilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda oluşturulan ve sırası ile Şekil 8, 9, 10, 11 ve 12'de verilen deprensellik parametreleri dağılım haritalarında ortalama değerden küçük değere sahip alanlar gittikçe koyulaşan gri renk ile ortalama değerden büyük değere sahip alanlar ise gittikçe koyulaşan sarı renk ile karakterize edilmiştir.

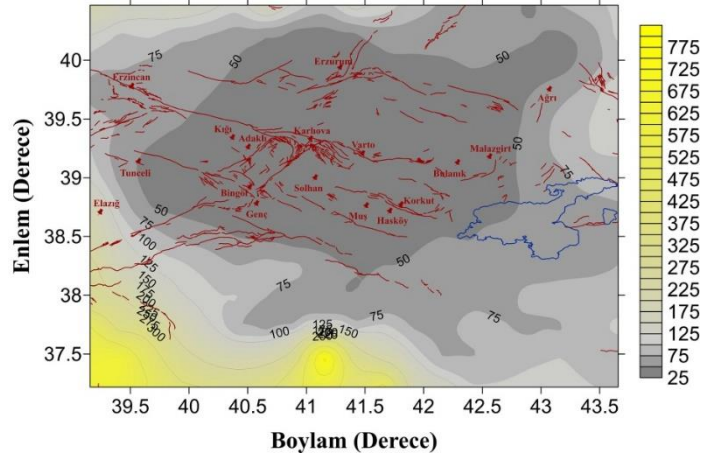
Çalışma alanının deprenselliğinin ortaya konabilmesi amacıyla ilk olarak EBO yöntemi kullanılarak “b” değeri hesaplanmış ve özetle en küçük “b” değeri, ortalama “b” değeri ve en büyük “b” değeri sırası ile $b_{min}=0.60$, $b_{ort}=0.80$ ve $b_{mak}=0.97$ olarak belirlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi Gutenberg-Richter bağıntısındaki ortalama “b” katsayısı sismik olarak aktif bölgelerde yaklaşık olarak 1.0 olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda çalışma alanı için $0.60 \leq b \leq 0.97$ aralığında değişim gösteren “b” değerinin Gutenberg-Richter yasası ile iyi temsil edildiğini ve çalışma alanının sismolojik açıdan önemli bir tektonik bölge olduğunu söylemek mümkündür.

Bölgeden bölgeye değişim gösteren “b” değerleri sahip oldukları matematiksel değerler dışında oluşturdukları dağılımlar ile de herhangi bir bölgenin deprem potansiyelinin değerlendirilmesine katkı sağlamaktadırlar. Çalışma alanı içerisinde “b” değerinin göstermiş olduğu değişimin incelenmesi ve bu değişime neden olan faktörlerin çalışma alanının bilinen deprem

“b” değerinin ve “b” değeri dağılım haritasının değerlendirilmesinden sonra her bir alt alan için “a” değeri ve Poisson modeline göre deprem tehlike parametreleri (“a”, “a₁”, “a₁’”) hesaplanmıştır. Ancak güvenilir ve multidisipliner çalışmalarda kullanılabilirliği yüksek “T_r” ve “R_i” değerleri elde edebilmek için seçilecek magnitüd değeri oldukça önemlidir. Çalışma alanı episantr dağılım haritası (Şekil 6) incelendiğinde %4 oranında $5 < M_w < 7$ aralığında değişim gösteren orta büyüklükte depremlerin olması nedeniyle $M_w=5.5$ ve $M_w=6.0$ magnitüd değerleri için yapılacak hesaplamaların çalışma alanının yapısına uygun olacağı düşünülmüştür. Bu kapsamda ilk olarak $M_w=5.5$ ve $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki depremlerin tekrarlanma periyodları belirlenmiş ve dağılımları sırası ile Şekil 9 ve Şekil 10’da haritalanmıştır.



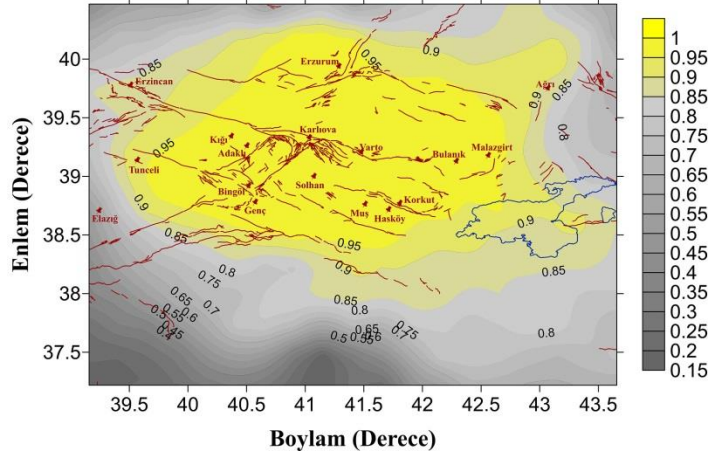
Şekil 9. Çalışma alanı içerisinde $M_w=5.5$ için tekrarlanma periyodu dağılım haritası



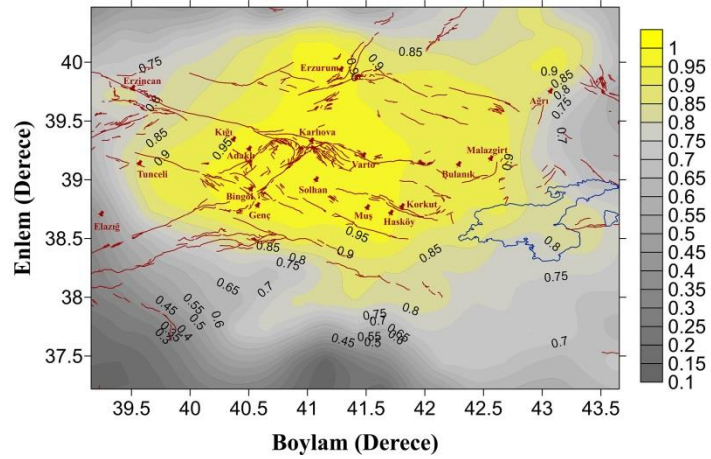
Şekil 10. Çalışma alanı içerisinde $M_w=6.0$ için tekrarlanma periyodu dağılım haritası

Şekil 9’da $M_w=5.5$ magnitüd değerindeki bir depremin tekrarlanma periyodunun $10 \leq T_r \leq 290$; Şekil 10’da ise $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki bir depremin tekrarlanma periyodunun $25 \leq T_r \leq 775$ aralığında değişim gösterdiği görülmektedir. Çalışma alanı için seçilen magnitüd değerlerinin “T_r” değerlerinden elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu ve çalışma alanının merkez noktası için ortalama değerden oldukça küçük değerler ile karakterize olduğu görülmektedir.

Tekrarlanma periyodlarının hesaplanmasından sonra $M_w=5.5$ magnitüd değerindeki bir depremin $t=50$ yıl için, $M_w=6.0$ büyüklüğündeki depremin $t=100$ yıl için çalışma alanında yaratacağı tehlike oranları ayrı ayrı hesaplanmış olup, dağılımları ise sırası ile Şekil 11 ve Şekil 12’de verilmiştir.



Şekil 11. Çalışma alanı için $t=50$ yıl için $M_w=5.5$ için tehlike oranı dağılım haritası



Şekil 12. Çalışma alanı için $t=100$ yıl için $M_w=6.0$ için tehlike oranı dağılım haritası

Şekil 11’e göre çalışma alanı için 50 yıllık bir süreçte $M_w=5.5$ magnitüd değerindeki bir depremin yaratacağı tehlike oranı 0.15 ile 0.99 arasında değişim gösterirken ortalama değer 0.80’dir. Şekil 12’ye göre ise çalışma alanı için 100 yıllık bir süreçte $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki bir depreme ait tehlike oranı 0.11 ile 0.97 arasında dağılım gösterirken ortalama değer 0.74 olarak hesaplanmıştır.

Çalışma alanı için belirlenecek son depremsellik parametresi olarak kabul edilen “ m_{max} ” değeri ise Kijko ve Singh (2011) tarafından geliştirilen MATLAB tabanlı kodlar kullanılarak K-S ve K-S-B olarak adlandırılan teorilere göre hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. “b” değerlerine göre hesaplanan “ m_{max} ” değerleri

“b” değeri	K-S “ m_{max} ” değeri	K-S-B “ m_{max} ” değeri
0.60	7.25	7.23
0.80	7.40	7.30
0.97	7.66	7.41

“ b_{min} ”, “ b_{ort} ” ve “ b_{mak} ” değerlerine göre hesaplanan çalışma alanı “ m_{max} ” değerleri Tablo 2’de görüldüğü üzere $7.2 \leq m_{max} \leq 7.6$ aralığında değişim göstermektedir. Ancak çalışma alanı için meydana gelme olasılığı daha yüksek olan “ m_{max} ” değerinin belirlenmesi için hesaplanan “ m_{max} ” değerlerinin olasılık-güvenirlilik sınırlarının da belirlenmesi gerekmektedir. Elde edilen “ m_{max} ” değerlerinin $1-\alpha_0$ (olasılık-güvenirlilik sınırları) değerleri ise Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. “b” değerlerine göre çalışma alanı “ m_{max} ” değerlerinin olasılık-güvenirlilik sınırları ($1-\alpha_0$)

“b” değeri	K-S ($1-\alpha_0$)	K-S-B ($1-\alpha_0$)
0.60	1	1
0.80	0.77	0.98
0.97	0.27	0.82

“ $1-\alpha_0$ ” değerinin 0.90 ve daha yüksek olması “ m_{max} ” değerinin güvenilirliğini ifade etmektedir (Pisarenko, 1991). Buna göre yapılan çalışmada farklı “b” değerlerine göre hesaplanan “ m_{max} ” değerlerinden çalışma alanı için $m_{max}=7.2$ değerinin oldukça güvenilir/olası olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar

Yapılan çalışmada Muş il merkezli ($38.73^\circ K$ Enlem ve $41.49^\circ D$ Boylam) 200 km yarıçapındaki dairesel alan içerisinde 1900-2020 yılları arasında meydana gelen deprem verileri kullanılarak hem yerbilimleri çalışmaları hem de deprem mühendisliği çalışmaları için güncel ve güvenilir depremsellik parametreleri ve maksimum magnitüd değeri elde edilmiştir. Bunun için öncelikle KRDAE kataloğundan seçilen $M \geq 3.0$ deprem verilerine uygulanan belirli standardizasyon işlemlerinden sonra M_w magnitüd ölçeğinde homojen, bağımlı olaylardan arındırılmış ve $M_w=3.2$ 'ye göre tamamlanmış depremsellik çalışmaları için uygun bir katalog oluşturulmuştur. Kataloğun uygun hale getirilmesiyle depremlerin zamana ve uzaya göre dağılımları incelenmiş ve depremsellik parametrelerinin belirlenebilmesi için çalışma alanı $0.25^\circ K \times 0.25^\circ D$ $r=0.25^\circ$ olacak şekilde 285 alt alana ayrılmıştır. Oluşturulan alt alanlarda 10 depremden az deprem olması halinde o alt alan değerlendirme dışı bırakılmış ve toplamda 253 alt alan için gerekli depremsellik parametreleri hesaplanmış ve dağılım haritaları oluşturulmuştur. Çalışma alanının tamamı için “ m_{max} ” değerinin hesaplanması ile de çalışma alanının deprem potansiyeli net bir şekilde ortaya konulmuştur.

Genellikle küçük ve sığ depremler ile karakterize olan çalışma alanı içerisinde EBO yöntemi kullanılarak hesaplanan “a” ve “b” değerlerinin sırası ile $3.97 \leq a \leq 5.95$ ve $0.60 \leq b \leq 0.97$ aralıklarında değişim gösterdiği gözlenmiştir. Çalışma alanının tamamı için ortalama değerler ise “a” değeri için $a_{ort}=5.34$ ve “b” değeri için $b_{ort}=0.80$ olarak hesaplanmıştır. Muş il merkezi ve ilçeleri, Erzurum ve Ağrı “ b_{ort} ” değerinden küçük “b” değerine sahip alanlar olarak ön plana çıkarken Bingöl ve çevresi ile Van Gölü ve çevresi de yaklaşık olarak $b=0.82$ değeri ile çalışma alanının tamamı ile kıyaslandığında küçük “b” değerine sahip alanlar olarak dikkat çekmektedir. Çalışma alanı “b” değeri dağılım haritası incelendiğinde depremlerin episantr dağılımları ile uyumlu sonuç verdiği ancak buna karşılık aktif tektonik birimler boyunca beklenen çizgisel deprensellik yerine alansal deprensellik gösterdiği görülmektedir. Bu durum bölgenin deprenselliğini yansıtmada EBO yönteminin yetersiz kalmasından ziyade çalışma alanının çok sayıda küçük magnitüdü deprem verisi içermesinden kaynaklanmaktadır. Her ne kadar “b” değeri net bir şekilde sadece küçük magnitüdü veya büyük magnitüdü depremlerle ilişkilendirilmiyor olsa bile büyük “b” değeri küçük depremlerin baskın olduğu anlamına gelebilmektedir. Çalışma alanı deprem verilerinin büyük bir çoğunluğunun yaklaşık olarak da %95’inin magnitüd değerinin $3 < M_w < 5$ arasında değişim gösteren küçük depremler olması “b” değerinin baskın karakteri üzerinde oldukça etkili olmakta ve sonuç olarak da deprem yoğunluğuna bağlı olarak bazı farklı dağılımlar oluşturabilmektedir. Sonuç olarak küçük “b” değerlerinin yüksek gerilme düşümü ile ilişkisi göz önüne alındığında Muş il merkezi ve ilçeleri ile çalışma alanı içerisinde Ağrı ve Erzurum olarak tanımlanan alt alanları yüksek deprem tehlikesi ile ifade etmek mümkündür.

Çalışma alanı için Poisson Modeli’ne uygun olarak $M_w=5.5$ ve $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki depremlere ait deprensellik parametreleri yine her alt alan için ayrı ayrı hesaplanmış ve dağılımları haritalanmıştır. Çalışma alanının tamamı için ortalama tekrarlanma periyodu “ T_{ort} ” değeri $M_w=5.5$ ve $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki depremler için sırası ile 35 yıl ve 92 yıl olarak hesaplanmıştır. Çalışma alanının merkez noktasını oluşturan Muş ili ve çevresine ait değerler ise yine aynı şekilde sırası ile 20 yıl ve 50 yıl olarak hesaplanmıştır. Bu değerler hem $M_w=5.5$ hem de $M_w=6.0$ için hesaplanan “ T_{ort} ” değerinden küçük olması nedeniyle çalışma alanının ileriye yönelik deprem potansiyeli açısından oldukça önemli kabul edilmektedir. Bu nedenle tekrarlanma periyotlarının hesaplanmasından sonra yine aynı magnitüd değerindeki depremlerin yaratacağı tehlike oranları ve meydana gelme olasılıkları hesaplanmıştır. Buna göre 50 yıllık süreçte $M_w=5.5$ magnitüd değerindeki bir depremin meydana gelme olasılığı ortalama %80 iken 100 yıllık süreçte $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki bir depremin meydana gelme olasılığı ortalama %74 olarak hesaplanmıştır. Muş il merkezi ve çevresi ise hem $M_w=5.5$ hem de $M_w=6.0$ magnitüd değerindeki depremler için yaklaşık ortalama %90 ve %95 üzerinde olasılık ile karakterize olmaktadır.

Çalışma alanı için “ b_{min} ”, “ b_{ort} ” ve “ b_{mak} ” değerleri kullanılarak ve K-S ve K-S-B teorileri esaslarına uygun olarak hesaplanan “ m_{max} ” değerleri $7.2 \leq m_{max} \leq 7.6$ aralığında değişim göstermektedir. Ancak olasılık-güvenirlilik sınırları dahilinde yapılan değerlendirmeler sonucunda çalışma alanı için K-S-B teorisinin K-S teorisine göre daha güvenilir sonuçlar verdiği görülmektedir. Buradan hareketle “ m_{max} ” ile ilgili yapılacak multidisipliner çalışmalarda $7.2 \leq m_{max} \leq 7.3$ aralığının göz önüne alınmasının daha gerçekçi olacağını söylemek mümkündür. Ayrıca elde edilen olası-güvenirlilik sınırları dahilindeki “ m_{max} ” değeri çalışma alanının deprenselliğini ve deprensellik parametrelerini belirlemek amacı ile kullanılan veri setinin ve seçilen yöntemlerin de doğruluğuna işaret etmektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abercrombie, R.E. (1996). The Magnitude-Frequency Distribution of Earthquakes Recorded with Deep Seismometers at Cajon Pass, Southern California. *Tectonophysics*, 261, 1-7.
- Abramowitz, M., and Stegun, I.A. (1970). *Handbook of Mathematical Functions* (9th ed.), New York, Dover Publications.
- Aki, K. (1965). Maximum Likelihood Estimate of b in the Formula $\log N = a - bM$ and its Confidence Limits, *Bulletin of the Earthquake Research Institute*, 43, 237-239.
- Akyüz, S., Sancar, T., Zabcı, C. (2010). Karlıova Üçlü Eklemlerinde Göynük Fayı (Bingöl) ve Varto Fayının (Muş) Morfotektoniği Fay Geometrisi ve Kayma Hızı. TÜBİTAK Proje No: 109Y/160, İstanbul.
- Amelung, F. and King, G. (1997). Earthquake Scaling Laws for Creeping and Non-Creeping Faults, *Geophysical Research Letters*, 24, 507-510.
- Bath, M. (1983). Earthquake Magnitude-Recent Research and Current Trends, *Earth-Science Reviews*, 17, 315-398.
- Bozkurt, E. (2001). Neotectonics of Turkey-a Synthesis, *Geodinamica Acta*, 14, 3-30.
- Chouliaras, G. (2009). Seismicity Anomalies Prior to 8 June 2008, $M_w=6.4$ Earthquake in Western Greece, *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 9, 327-335.
- Cramer, H. (1961). *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton, Princeton University Press.
- Demirci, A. & Ekinci, Y.L. (2014). *Muş İli ve Civarının Deprenselliği, Kalkınma Yolunda Doğal Afetler Raporu*, Van, Doğu Anadolu Kalkınma Ajansı.
- Dhout, D., Chorowicz, J. 2006. Review of the Neotectonics of the Eastern Turkish-Armenian Plateau By Geomorphic Analysis of Digital Elevation Model Imagery, *International Journal of Earth Science*, 95, 34-9.
- Dölek, İ. (2014). *Muş Depremleri (Eylül 2013) ve Muş İlinin Deprenselliği, Makalelerle Muş*. Muş, Muş Alparaslan Üniversitesi Yayınları.
- Enescu, B. & Ito, K. (2002). Spatial Analysis of the Frequency Distribution and Decay Rate of Aftershock Activity of the 2000 Western Tottori Earthquake, *Earth, Planets and Space*, 54, 847-859.
- Everden, J.F. (1970). Study of Regional Seismicity and Associated Problems. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 60, 393-446.
- Frohlick, C. & Davis, S. (1993). Telesismic b -Values: or, Much About 1.0. *Journal of Geophysical Research*, 98, 631-644.

- Gutenberg, B. & Richter, C.F. (1954). *Seismicity of the Earth and Related Phenomena* (Second Printed), Princeton, Princeton University Press.
- Gutenberg, B. & Richter, C.F. (1956). Earthquake Magnitude, Intensity, Energy and Acceleration. *Bulletin of Seismology Society of America*, 46, 105-145.
- Işık, E. (2012, December). Seismicity of Mus Province, *3rd International Science Technology and Engineering Conference (ISTE-C 2012)*, Dubai.
- Işık, E., Aydın, M.C., Bakış, A., Özlük, H.M. (2012). Bitlis ve Civarındaki Faylar ve Bölgenin Depremselliği, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(2): 153-169.
- Kadirioglu, F.T., Kartal, R.F., Albayrak, H. Ve Çeken, U. (2011, Nisan). 22 Şubat 2011 Muş-Bulanık Deprem Etkinliği, *64. Türkiye Jeoloji Kurultayı*, Ankara.
- Ketin, İ. (1977). Van Gölü ile İran Sınırı Arasındaki Bölgede Yapılan Jeoloji Gözlemlerinin Sonuçları Hakkında Kısa Bir Açıklama, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, Ankara, 20:79-85.
- Kijko, A. and Graham, G. (1998). Parametric-historic Procedure for Probabilistic Seismic Hazard Analysis Part I: Estimation of Maximum Regional Magnitude m_{max} , *Pure and Applied Geophysics*, 152, 413-442.
- Kijko, A. and Sellevol, M.A. (1989). Estimation of Earthquakes Hazard Parameters From Incomplete Data Files. Part I. Utilization of Extreme and Complete Catalogs with Different Threshold Magnitudes, *Bulletin of the Seismological Society of America*, 79, 3, 645-654.
- Kijko, A. and Sellevol, M.A. (1992). Estimation of Earthquake Hazard Parameters from Incomplete Data Files, Part II. Incorporation of Magnitude Heterogeneity. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 82, 120-134.
- Kijko, A. and Singh, M. (2011). Statistical Tools for Maximum Possible Earthquake Magnitude Estimation, *Acta Geophysica*, 59, 4, 674-700.
- Lomnitz, C. and Sing, S.L. (1976). Earthquake and Earthquake Prediction in Seismic Risk and Engineering Decisions, *Elsevier Scientific Publishing Company*, Amsterdam: 3-30.
- McNally, K.C. and James, D.E. (1989). Earthquakes and Seismicity, *The Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*, 308-315.
- Miyamura, S. (1962). Magnitude-Frequency Relations and its Bearing to Geotectonics, *Proceedings of the Japan Academy*, 38, 27-30.
- Mogi, K. (1967). Earthquakes and Fractures. *Tectonophysics*, 5, 35-55.
- Örgülü, G., Aktar, M., Türkelli, N., Sandvol, E., Barazangi, M. (2003). Contribution to the seismotectonics of the Eastern Anatolian Plateau from Moderate and Small Size Events, *Geophysical Research Letters*, 30 (24) :1-12.
- Papazachos, B.C. & Papazachou, C.B. (1997). The Earthquakes of Greece, Ziti Oublication Thessaloniki, 340 p, Greece.
- Papazachos, B.C. (1999). An Alternative Method for a Reliable Estimation of Seismicity with an Application in Greece and The Surrounding Area, *Bulletin of Seismology Society of America*, 89, 111-119.
- Pearce, J.A., Bender, J.F., De Long, S.E., Kidd, W.S.F., Low, P.J., Güner, Y., Şaroğlu, F., Yılmaz, Y., Moorbath, S., Mitchell J.G. (1990). Genesis of Collision Volcanism in Eastern Anatolia, Turkey, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 20 December 1990, 44(1-2): 189-229.
- Pisarenko, V.F. (1991). Statistical Evaluation of Maximum Possible Magnitude, *Izvestiya, Earth Physics*, 27, 757-763.
- Poisson, S.D. (1838). *Recherches Sur la Probabilite Des Jugements en Matieres Criminelles et Matire Civile*, Paris, France, Elibron Classic Series.
- Reasenberg, P.A. (1985). Second-order Moment of Central California Seismicity, 1969-1982, *Journal of Geophysical Research*, 90 (B7), 5479-5495.
- Scholz, C.H. (1968). The Frequency-Magnitude Relation of Microfracturing in Rocks and its Relation to Earthquakes, *Bulletin of the Seismological Society of America*, 58, 399-415.
- Shi, Y. & Bolt, B.A. (1982). The Standart Error of the Magnitude-Frequency b-value, *Bulletin of the Seismological Society of America*, 72, 1677-1687.
- Sobiesiak, M. (2000). Fault Plane Structure of the Antofagasta, Chile, Earthquake of 1995, *Geophysical Research Letters*, 27, 577-600.
- Şaroğlu, F., Emre, Ö., Boray, A. (1987). *Türkiye'nin Diri Fayları ve Depremsellikleri*, Ankara, MTA,
- Turcotte, D.L. (1986). A Fractal Model of Crustal Deformation, *Tectonophysics*, 132, 261-269.
- Udias, A. & Mezcuca, J. (1997). *Fundamentos De Geofisica, Qe 501*, Madrid, Alianza Editorial.

- Westerhaus, M., Wyss, M., Yılmaz, R. & Zschau, J. (2002). Correlating Variations of b values and crustal deformations during the 1990s may have Pinpointed the Rupture Initiation of the Mw=7.4 Izmit Earthquake of 1999 August 17, *Geophysical Journal International*, 148, 139-152.
- Wiemer, S. & Katsumata, K. (1999). Spatial Variability of Seismicity Parameters in Aftershock Zones, *Journal of Geophysical Research*, 104, 13135-13151.
- Wiemer, S. & Wyss, M. (1997). Mapping the Frequency-Magnitude Distribution in Asperities: An improved Technique to calculate recurrence times. *Journal of Geophysical Research*, 102, 15115-15128.
- Wiemer, S. & Wyss, M. (2000). Minimum Magnitude of Completeness in Earthquake Catalogs: Examples From Alaska, the Western United States, and Japan, *Bulletin of the Seismological Society of America*, 90, 4, 859-869.
- Wiemer, S. (2001). A Software Package to Analyze Seismicity: Zmap, *Seismological Research Letters*, 72, 2, 374-383.
- Wyss, M. (1973). Towards a physical understanding of the Earthquake Frequency Distribution, *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 31, 341-359.
- Yüçemen, M. S. (2011, Ekim). Olasılıksal Sismik Tehlike Analizi: Genel Bakış ve İstatistiksel Modellemede Dikkat Edilmesi Gerekli Hususlar, *1. Türkiye Deprem Mühendisliği ve Sismoloji Konferansı*, Ankara, ODTÜ.

Enerji Depolama Cihazları için β -MnO₂ Bileşiğinin Yüksek Basınç Altında Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Çağatay YAMÇIÇIER^{1*}

Öz

Bu çalışmada, MnO₂ bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri hidrostatik basınç altında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde genelleştirilmiş gradyant metodu (GGA) kullanılarak 120 GPa'ya kadar gerçekleştirildi. Çalışmada MnO₂ bileşiği kademeli olarak artan basıncın etkisiyle uzay grubu P4₂/mnm olan tetragonal yapıdan uzay grubu Pnnm olan ortorombik yapıya dönüşmüştür. Çalışmanın deneysel sonuçlarla uyumunu gözlemlemek için entalpi ve toplam enerji hesaplamaları gerçekleştirildi. Ayrıca çalışmada MnO₂ bileşiğinin elektronik özellikleri araştırıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda MnO₂ bileşiğinde yaklaşık olarak 9.8 GPa'da bir faz geçişi meydana geldiği ve tetragonal yapıdan ortorombik yapıya geçildiği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Yapısal faz geçişi, Yoğunluk fonksiyonel teori, Ab-initio, Ara durum, Enerji depolama.

Structural and Electronic Properties of β -MnO₂ Compound Under High Pressure for Energy Storage Devices

Abstract

In this study, the structural and electronic properties of the MnO₂ compound were determined up to 120 GPa under hydrostatic pressure using the generalized gradient method (GGA) within the framework of density functional theory (DFT). In the study, the MnO₂ compound transformed from the tetragonal structure with the space group P4₂/mnm to the orthorhombic structure with the space group Pnnm with the effect of gradually increasing pressure. Enthalpy and total energy calculations were performed to observe the agreement of the study with the experimental results. In addition, the electronic properties of the MnO₂ compound were investigated in the study. As a result of the calculations, it was concluded that a phase transition occurred at approximately 9.8 GPa in the MnO₂ compound and the transition from the tetragonal structure to the orthorhombic structure was concluded.

Keywords: Structural phase transition, Density functional theory, Ab-initio, Intermediate state, Energy storage.

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kadırlı Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Osmaniye, Türkiye, cagatayyamciicier@osmaniye.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3033-168X>

1. Giriş

Mangan dioksit bileşiğine özgün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı katalizör iyonlarında, moleküler eleklerde, pillerdeki sensör elektrot malzemelerinde, süper kapasitörlerin potansiyel uygulamalarında, (Arnott ve ark., 2007; Chabre ve Pannetier, 1995; de, 1959; Ruetschi, 1984; Tull, 1996; Turner ve Buseck, 1983), diğer geçiş metalleri ile kıyaslandığında, düşük fiyatı, düşük toksisitesi, çevresel etkisi ve doğadaki bolluğundan dolayı büyük ilgi duyulmakta olan (Kozawa ve Yeager, 1965) ve enerji depolama cihazlarının çeşitli uygulamalarında kullanılan önemli bir malzemedir (Walanda ve ark., 2005).

Tüm yapısal polimorfların ortak yapı taşı bir MnO_6 oktahedrondur: $3d^3$ elektronik konfigürasyonunda bir Mn^{4+} iyonu, O^{2-} iyonlarından oluşan bir oktahedronla çevrilidir. Bu oktahedronların farklı uzamsal düzenlemeleri, farklı polimorflara yol açar. Literatürde yaygın olarak bildirilen altı polimorf α - MnO_2 ve β - MnO_2 , hollandite (uzay grubu I_4/m) ve pirolusit ($P4_2/mnm$) yapılarına sahip olup tetragonal birim hücrelere sahiptir. λ - MnO_2 , kübik yapıya sahip olan bir spinel bileşiğidir ($Fd\bar{3}m$). δ - MnO_2 altıgen bir yapıya sahiptir ($P6_3/mmc$), ancak en ilginç olanı katmanlı bir malzemedir. γ - MnO_2 ($C2/m$) ve R- MnO_2 ($Pnma$) olarak adlandırılan iki polimorf daha bilinmektedir (Alam ve ark., 2019). Rutil tipte bir tetragonal yapısı olan β - MnO_2 , tek bir kenar paylaşımli MnO_6 oktahedra zinciri tarafından oluşturulan termodinamik olarak en kararlı yapılardan biridir (Alam ve ark., 2019).

Clendenen ve Drickamer (1966) tarafından MnO_2 üzerine yapılan X-ışını kırınım çalışmasında, 15 GPa'da olası bir birinci dereceden geçişin görüldüğü belirtilmiştir (Clendenen ve Drickamer, 1966). Liu (1966) ortam koşulları altında yüksüz bir numuneden alınan kırınım verilerine dayanarak 22 GPa ve 1000- °C'nin üzerinde bilinmeyen bir yapıya sahip bir kübik faza geçiş bildirmiştir (Liu, 1976). Haines ve ark., (1995) deneysel olarak gerçekleştirdikleri çalışmada MnO_2 'nin yüksek basınçlı yapısını ve hal denklemini belirlemek için, bu bileşiği 46 GPa'ya kadar X-ışını toz kırınımı ile incelemiş ve 7.3 GPa'da faz geçişi raporlamışlardır (Haines ve ark., 1995).

Bolzan ve ark., (1997); Haines ve ark., (2001); Kingma ve ark., (1995) tarafından yapılan çalışmalarda rutil tipi yapıdaki dioksitlerin (SiO_2 , GeO_2 ve SnO_2 gibi) yüksek basıncın etkisiyle uzay grubu $Pnmm$ olan ortorombik yapıya dönüşümü gözlenmiştir (Bolzan ve ark., 1997; Haines ve ark., 2001; Kingma ve ark., 1995). Ayrıca son yıllarda MgH_2 (Kürkçü ve Merdan, 2018b), ZnF_2 (Perakis ve ark., 2005), CoF_2 (Kürkçü ve ark., 2016a), NiF_2 (Kürkçü ve ark., 2016b) gibi rutil tipi yapıdaki florürlerin de basıncın etkisiyle ilk olarak ortorombik yapıya faz dönüşümü meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalar β - MnO_2 bileşiğinin yüksek basınç altındaki davranışlarını anlamak için daha fazla deneysel ve teorik çalışmaya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı β -MnO₂ bileşiğinin yüksek basınç altında oluşan faz geçiş mekanizmasının ve elektronik özelliğinin incelenmesidir. Ayrıca faz geçişi esnasında her hangi bir ara durumun olup olmadığının araştırılmasıdır.

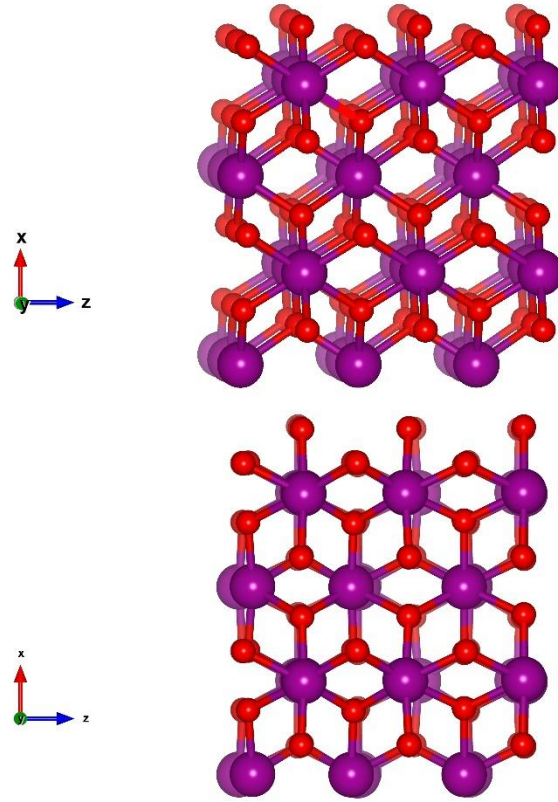
2. Materyal ve Metot

Çalışmada rutil tipi yapıdaki β -MnO₂ bileşiği için yoğunluk fonksiyonel teori çerçevesinde geliştirilmiş gradyant metodu (Perdew ve ark., 1996) kullanılarak hem yapısal hem de elektronik özellikler incelendi. Hesaplamalarda ab-initio paket programı SIESTA (Soler ve ark., 2002) kullanıldı. Yaklaşım olarak GGA ve Perdew – Burke – Ernzerhof değiş tokuş korelasyon parametreleri ve gerçek uzay ızgaraları hesaplamalarda double ζ polarize (DZP) orbitalleri kullanıldı. Hesaplamalar için Troullier – Martins'in (Troullier ve Martins, 1991) yaklaşımı kullanılarak üretilen norm koruyucu pseudopotansiyel yaklaşımı kullanıldı. 0 GPa'da yapılan optimizasyon sonucunda kesme enerjisi 200 Ryd olarak belirlendi. Başlangıçta periyodik bağ koşulları gözetilerek birim hücreye 2 x 3 x 3 süpercell uygulandı ve yapı 108 atomdan oluşturuldu. Basınç, eşlenik grandyant (conjugate gradyant: CG) tekniği kullanılarak kademeli olarak 10 GPa'lık adımlarla 120 GPa'a kadar artırıldı. Brillouin bölgesi entegrasyonu için Monkhorst- Pack (MP) mesh (Monkhorst ve Pack, 1976) olarak rutil tipi yapısı için 6 x 6 x 9, ortorombik yapısı için 6 x 5 x 9 seçildi ve kullanıldı. Her bir minimizasyon adımının analizini gerçekleştirmede KPLOT (Hundt ve ark., 1999) yazılımı ve RGS (Hannemann ve ark., 1998) algoritması kullanıldı. Bunlar, simetri analizi ve dönüşümü, uzay grubu belirleme, atom pozisyonları, koordinatları ve kristal hacmi gibi birçok özelliği sağlar. Ayrıca faz dönüşü sonucunda oluşan kristal yapıların görselleştirilmesi için Vesta (Momma ve Izumi, 2011) programı kullanıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yapısal Özellikler

KPLOT programı ile uygulan her bir basınç değeri analiz edildi ve 30 GPa'ya kadar rutil tipi yapının korunduğu gözlemlendi. 30 GPa'da gerçekleştirilen analiz neticesinde rutil tipi yapının uzay grubu Pnm olan ortorombik yapıya dönüşümü gözlemlendi. Elde edilen bu yapılar Şekil 1'de gösterildi ve bulk modülü (B_0), bulk modülün türevi (B_0'), geçiş basıncı değeri (P_t) ve hacim değeri (V) hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 1'de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verildi.



Şekil 1. MnO₂'nin kristal yapıları: Sıfır basınçta P42/mnm fazı (üst) ve 30 GPa'da Pnnm fazı (alt).

Sabit basınç çalışmalarında elde edilen geçiş basınç değeri deneylerde elde edilen basınç değerlerinden yüksek çıkmaktadır. Bunun nedeni sistemin, bir fazdan başka bir faza geçiş sağlarken yüksek bir enerji bariyeriyle karşılaşmasıdır. Faz geçişi meydana gelirken simüle edilen sistem bu yüksek enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bu sebepten dolayı sistem fazlıca basınca maruz kalacaktır (Kürkçü ve Merdan, 2018a, 2018b; Kürkçü ve ark., 2019; Yamcicier ve ark., 2018). Diğer aşamada MnO₂'nin yüksek basınç fazının kararlılığını hesaplamak için enerji-hacim değerlerini kullanıldı. Enerji – hacim değerlerini hesaplamak için sabit basınç altında sistemin hacmini belli bir değere kadar artırılarak enerjisindeki değişimi gözlemlendi. Hesap edilen toplam enerji-hacim ilişkileri denklem (1)'de verilen 3. dereceden Birch - Murnaghan (Birch, 1947; Truesdell, 1952) durum denkleminde fit edildi ve Şekil 2'de gösterildi.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ \left[1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

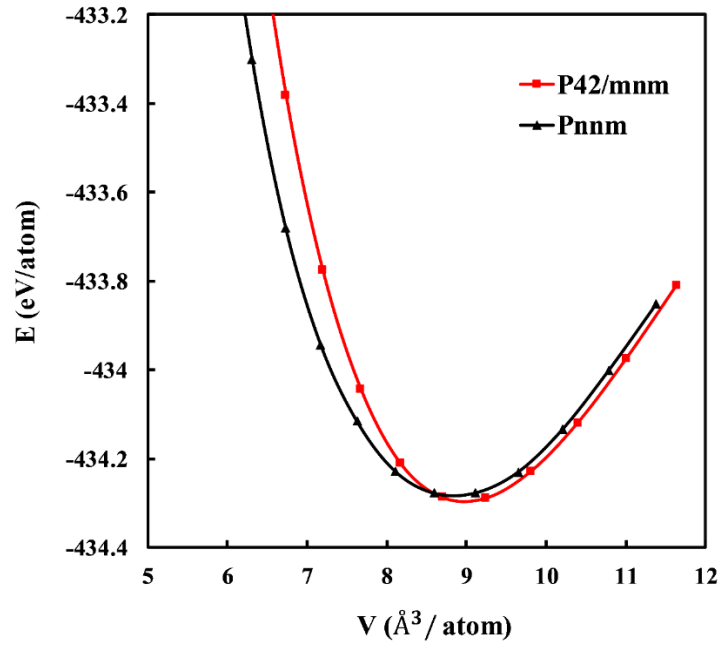
Burada P uygulanan basınç, V hacim, V₀ ilk hacim, B₀ bulk modülü ve B₀' bulk modülünün basınca göre türevidir.

Tablo 1. MnO₂ bileşiğinin P4₂/mnm ve Pnm yapıları için hesaplanan geçiş basıncı değerleri, örgü uzunlukları, hacim, bulk modülü ve türevi.

Fazlar	P(GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B ₀ (GPa)	B' ₀	Referanslar
P4 ₂ /mnm	0	4.4542	4.4542	2.7930	55.41	305.53	4.10	Bu çalışma
		4.3990	4.3990	2.8750	55.66			*
		4.4008	4.4008	2.8745				**
Pnm	9.8	3.9233	4.4422	2.5619	48.61	263.29	4.18	Bu çalışma
	7.3	4.4370	4.3120	2.8620		328	4	**

*(Gangwar ve Rath, 2021)

**(Haines ve ark., 1995)

**Şekil 2.** MnO₂'nin P4₂/mnm ve Pnm yapılarının enerji hacim grafiği.

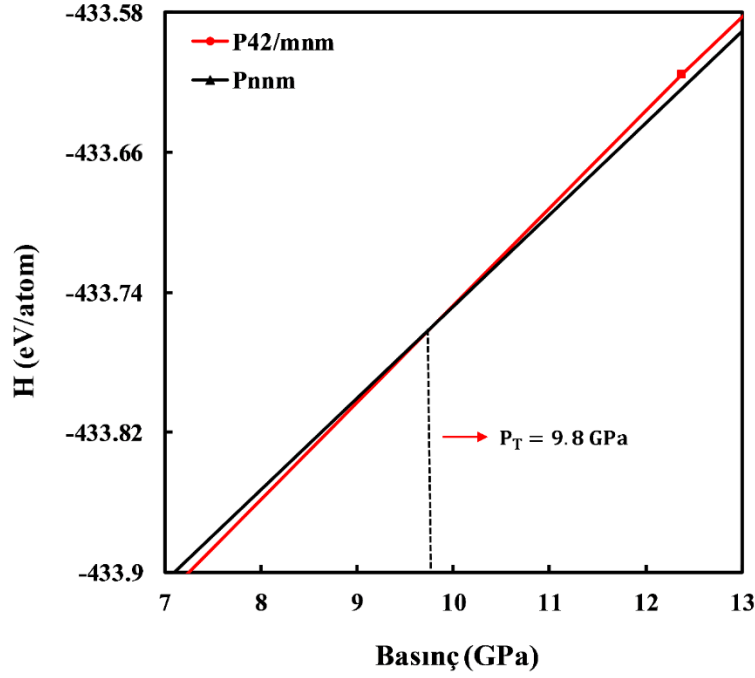
Termodinamik olarak kararlı olan fazın hangisi olduğuna karar verebilmek için verilen basınç ve sıcaklık değerlerini hesaplanmasında Denklem (2)'de verilen Gibbs serbest enerjisi denklemi kullanıldı.

$$G(T,p) = E_{tot} - TS + pV \quad (2)$$

Denklem (2)'de, E_{tot} toplam enerji, S entropi, T sıcaklık, p basınç ve V kristalin hacmini belirtir. Yaptığımız çalışmalar 0 K sıcaklıkta gerçekleştirildi. Bu durumda TS terimi ihmal olacağından Gibbs serbest enerjisi denklem (3)'deki entalpiye eşit olacaktır.

$$H = E_{tot} + pV \quad (3)$$

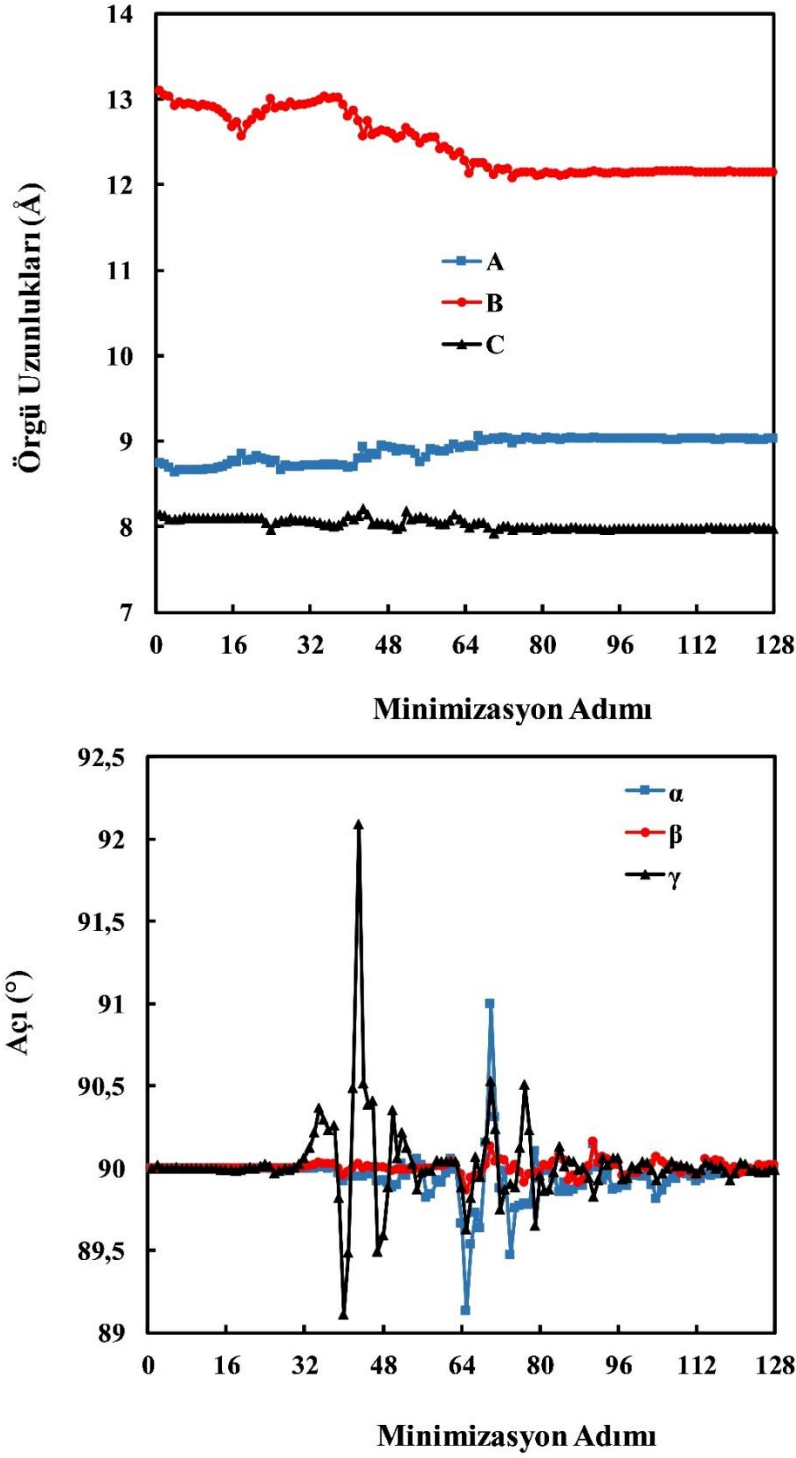
Entalpi değerinin hesaplanması ile deneysel sonuçlarla uyumlu olan geçiş basıncı değeri elde edilir. İki entalpi değerinin kesişimi, iki yapı arasındaki geçiş basıncının değerini gösterir. MnO_2 'nin elde edilen yapıları için Şekil 3'teki entalpi eğrileri çizdirildi.



Şekil 3. MnO_2 'nin kararlı fazları için entalpi grafiği.

Şekil 3'den görüldüğü üzere P4₂/mnm yapısından Pnmm yapısına geçiş basıncı yaklaşık olarak 9.8 GPa olarak elde edildi.

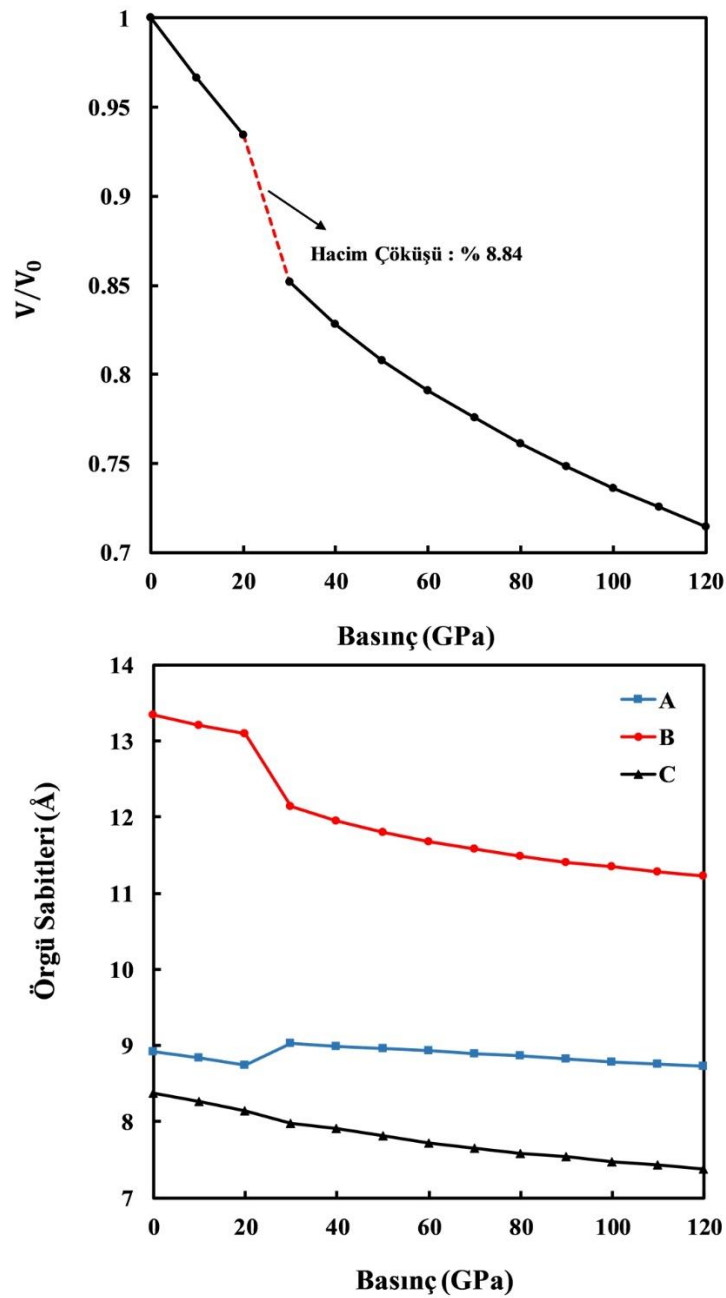
Faz geçişinin doğasını açıklamak için süper hücre uygulanmış sistemin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların minimizasyon adımlarına göre nasıl değiştiği araştırıldı. Vektörler sırasıyla [100], [010] ve [001] yönleri boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} olarak gösterildi. Burada, α açısı \vec{B} ve \vec{C} vektörleri arasındaki açıyı, β açısı \vec{A} ve \vec{C} vektörleri arasındaki açıyı ve γ açısı \vec{A} ve \vec{B} vektörleri arasındaki açıyı temsil eder. 30 GPa'da örgü vektörü uzunluklarının ve açıların minimizasyon adımlarına karşılık nasıl değiştiği Şekil 4'de gösterildi. Tablo 1'de görüldüğü üzere araştırmadan elde edilen sonuçlar, literatürde bulunan Gangwar ve Rath (2021) ve Haines ve ark., (1995) çalışmaları ile uyum içindedir.



Şekil 4. MnO_2 'nin 30 GPa'da örgü uzunlukları ve açılarının minimizasyon adımına göre değişimi

Şekil 4'den görüldüğü gibi 30. adıma kadar açılarda bir değişim olmamışken 30. adımdan sonra yaklaşık 80. adıma kadar α açısında dikkate değer bir değişim olmuştur. 80. adımdan sonra ise herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. A, B ve C örgü uzunluklarında ise yaklaşık 70. adıma kadar değişimler söz konusu iken, 70. adımdan sonra değişim gözlemlenmemiştir. Açı ve örgü uzunluklarındaki bu değişimler bir faz dönüşümünün gerçekleştiğinin kanıtı niteliğindedir.

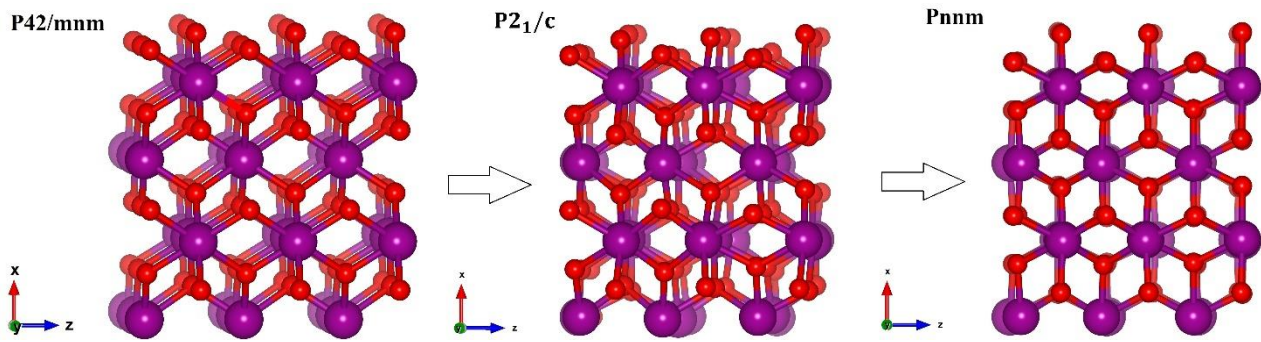
MnO₂'nin faz dönüşüm mekanizmasını belirlemek için Şekil 5'de basınç - hacim ve basınca bağlı olarak örgü uzunluklarının değişimi gösterilmiştir. 20 GPa'dan 30 GPa'ya geçerken, rutil tipi yapıdan ortorombik tipi yapıya birinci derecen bir faz geçişi gerçekleşmiştir. Bu faz geçişi esnasında yapının hacmi %8.84 azalmıştır. Daha sonra basınç artırılmaya devam edilmiş fakat 120 GPa'a kadar başka bir faz değişimine rastlanmamıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda β -MnO₂ bileşiğinin başka bir fazına rastlanamamıştır. Çalışmanın literatürde bulunan çalışmalarla uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. MnO₂'nin 30 GPa'da basıncın etkisiyle hacmin değişim eğrisi ve örgü sabitlerinin değişimi

Şekil 5'den anlaşıldığı üzere örgü sabitleri ve hacim, basınç 20 GPa'dan 30 GPa'ya çıkarıldığında değişime uğramıştır. Bu değişimin sebebi 30 GPa'da bileşiğin $P4_2/mnm$ fazının $Pnmm$ fazına geçişinden dolayıdır.

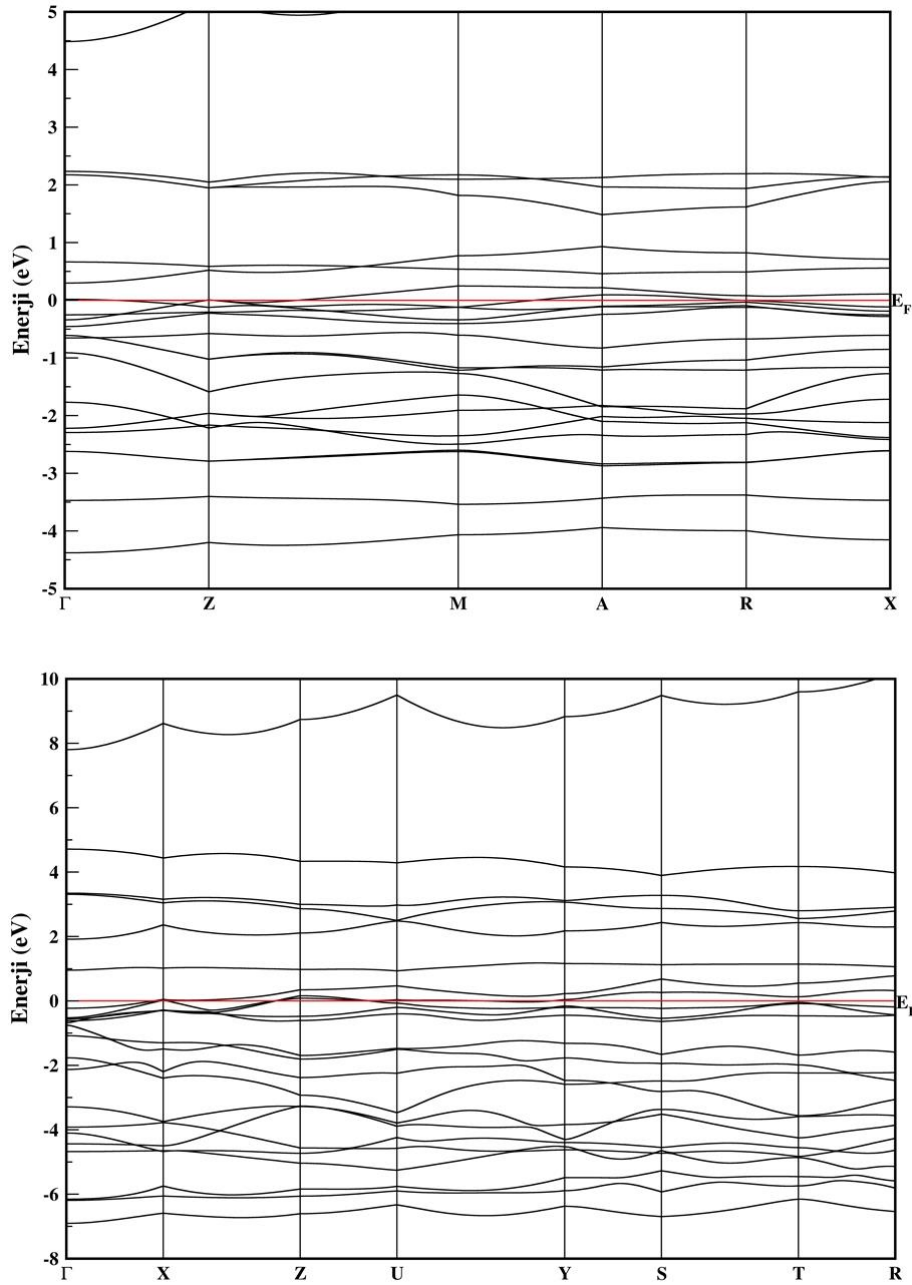
MnO_2 bileşiğini 20 GPa'dan 30 GPa'ya çıkardığımızda $P4_2/mnm$ fazından $Pnmm$ fazına geçişi esnasında 128 minimizasyon adımı gerçekleşti. Bu faz geçişi esnasında bir ara durum olup olmadığı bulmak için oluşan minimizasyon adımları KPLOT programıyla analiz edildi ve bulunan ara durumların Vesta programından elde edilen görüntüleri Şekil 6'da gösterildi. Yapılan inceleme sonunca 46. adımda bileşiğin uzay grubu $P2_1/c$ olan monoklinik yapıya daha sonra 96. adımda $Pnmm$ yapısına dönüşümü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu ara durumun örgü sabitleri $a = 6.8068$, $b = 4.5747$, $c = 4.9914$ Å olarak elde edilmiştir. Bulunan bu ara durum literatürde daha önce herhangi bir çalışmada raporlanmamıştır. Şekil 6'da ortorombik yapının oluşumu görülmektedir.



Şekil 6. MnO_2 'nin 30 GPa'da ortorombik yapının oluşumu

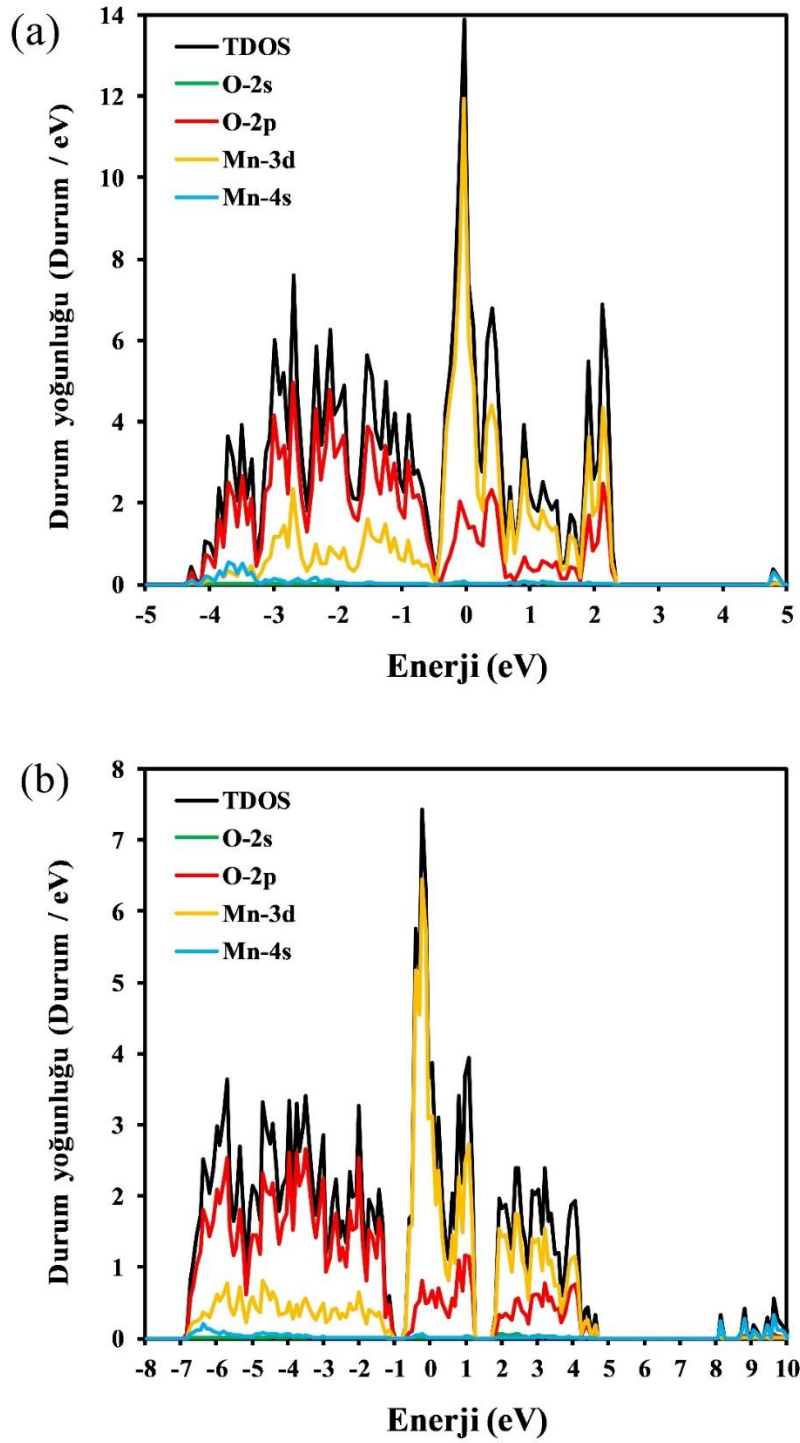
3.2. Elektronik Özellikler

MnO_2 'nin $P4_2/mnm$ yapısı ve $Pnmm$ yapısı için band yapısı grafikleri Şekil 7'de yüksek simetri noktaları boyunca enerjinin bir fonksiyonu olarak gösterildi. Fermi enerji seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. Simetri noktaları $P4_2/mnm$ fazı için $\Gamma - Z - M - A - R - X$ ve $Pnmm$ fazı için $\Gamma - X - Z - U - Y - S - T - R$ olarak seçildi. Elektronik bant yapısından görüldüğü üzere her iki yapı içinde valans bandı iletim bandını kesmektedir. Bu durum, her iki yapının da metalik özellikte olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. MnO_2 'nin $P4_2/mnm$ (üst) ve $Pnnm$ (alt) yapısının elektronik band yapısı

MnO_2 'nin elektronik yapısı hakkında daha fazla bilgi elde etmek, için kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı. Şekil 8'de görüldüğü gibi MnO_2 'in elde edilen her iki kararlı fazı içinde en büyük katkının, (-1) - (-7) aralığında O - 2p ve (-1) - (+7) aralığında Mn - 3d den geldiği görülmüştür. Bradlyn ve ark., (2017) yaptıkları çalışma sonucunda MnO_2 bileşiğinin hem $P4_2/mnm$ yapısının hem de $Pnnm$ yapısının metalik karaktere sahip olduğunu göstermişlerdir (Bradlyn ve ark., 2017). Çalışmada MnO_2 bileşiğinin yapılarının metalik karakterde olduğu sonucuna varılmış ve literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8. MnO_2 'nin bileşiğinin (a) $P4_2/mnm$ ve (b) $Pnmm$ yapısının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.

4. Sonuçlar ve Öneriler

MnO_2 bileşiği kademeli olarak artan basıncın etkisiyle 120 GPa'a kadar incelendi. Artan basıncın etkisiyle MnO_2 bileşiğinin $P4_2/mnm$ yapısından $Pnmm$ yapısına faz geçişi elde edildi. Yapılan analizler sonucunda $P4_2/mnm \rightarrow Pnmm$ faz geçişi esnasında uzay grubu $P2_1/c$ olan

monoklinik bir ara durum elde edildi. Elde edilen bu ara durum araştırılan literatür taraması sonucunda ilk olarak bu çalışmada gözlemlenmiştir. Ayrıca, MnO_2 'nin band yapısı ve durum yoğunluğu araştırıldı ve hem $P4_2/mnm$ hem de $Pnmm$ fazları için bant aralığı bulunmadığından metalik özellikte olduğu elde edildi. Ayrıca, çalışmadan elde edilen sonuçlar, deneysel verilerde gözlemlenen çelişkili sonuçların açıklanması, malzemeyi istenilen faz dönüşümüne uğratan yeni deneysel yöntemlerin geliştirilmesi ve malzemelerin yüksek basınçtaki kimyası ve fiziğinin açıklanması bakımından son derece önemlidir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Al, S., Kürkçü, C., & Yamcicier, C. (2020a). High pressure phase transitions and physical properties of Li_2MgH_4 ; implications for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4720-4730.
- Al, S., Kürkçü, C., & Yamcicier, C. (2020b). Structural evolution, mechanical, electronic and vibrational properties of high capacity hydrogen storage TiH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30783-30791.
- Alam, K., Seriani, N., & Sen, P. (2019). α - MnO_2 under pressure: Possible route to δ - MnO_2 . *Materials Research Express*, 6(7). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab145c>
- Arnott, J., Williams, R., Pandolfo, A., & Donne, S. (2007). Microporosity of heat-treated manganese dioxide. *Journal of Power Sources*, 165(2), 581-590.
- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- Bolzan, A. A., Fong, C., Kennedy, B. J., & Howard, C. J. (1997). Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(3), 373-380.
- Bradlyn, B., Elcoro, L., Cano, J., Vergniory, M. G., Wang, Z., Felser, C., Aroyo, M. I., & Bernevig, B. A. (2017). Topological quantum chemistry. *Nature*, 547(7663), 298-305. <https://doi.org/10.1038/nature23268>
- Chabre, Y., & Pannetier, J. (1995). Structural and electrochemical properties of the proton / γ - MnO_2 system. *Progress in Solid State Chemistry*, 23(1), 1-130. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786\(94\)00005-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786(94)00005-2)
- Clendenen, R., & Drickamer, H. (1966). Lattice parameters of nine oxides and sulfides as a function of pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 44(11), 4223-4228.
- de, P. (1959). Interpretation of some $[\gamma]$ - MnO_2 diffraction patterns. *Acta Crystallographica*, 12(4), 341-345. <https://doi.org/doi:10.1107/S0365110X59001001>
- Gangwar, D., & Rath, C. (2021). Structural, optical and magnetic properties of α - and β - MnO_2 nanorods. *Applied Surface Science*, 557. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149693>
- Haines, J., Leger, J., Gorelli, F., Klug, D., Tse, J., & Li, Z. (2001). X-ray diffraction and theoretical studies of the high-pressure structures and phase transitions in magnesium fluoride. *Physical Review B*, 64(13), 134110.
- Haines, J., Léger, J., & Hoyau, S. (1995). Second-order rutile-type to $CaCl_2$ -type phase transition in β - MnO_2 at high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(7), 965-973.
- Hannemann, A., Hundt, R., Schön, J., & Jansen, M. (1998). A new algorithm for space-group determination. *Journal of applied crystallography*, 31(6), 922-928.
- Hundt, R., Schön, J. C., Hannemann, A., & Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of applied crystallography*, 32(3), 413-416.

- Kingma, K. J., Cohen, R. E., Hemley, R. J., & Mao, H.-k. (1995). Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, 374(6519), 243-245.
- Kozawa, A., & Yeager, J. (1965). The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 112(10), 959.
- Kürkçü, C., & Merdan, Z. (2018a). Güneş pilleri için ZnO'nun yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi: Ab-initio çalışması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1-12. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.416460>
- Kürkçü, C., & Merdan, Z. (2018b). Hidrojen depolama malzemeleri için MgH₂'nin yapısal ve elektronik özellikleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 451-461. <https://doi.org/10.29109/http-gujsc-gazi-edu-tr.371285>
- Kürkçü, C., Merdan, Z., & Öztürk, H. (2016a). Pressure-induced phase transitions and structural properties of CoF₂: An ab-initio molecular dynamics study. *Solid State Communications*, 231, 17-25.
- Kürkçü, C., Merdan, Z., & Öztürk, H. (2016b). Theoretical calculations of high-pressure phases of NiF₂: An ab initio constant-pressure study. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90(13), 2550-2555.
- Kürkçü, C., Merdan, Z., & Yamçıçier, Ç. (2019). Pressure-induced phase transitions, electronic, elastic and vibrational properties of zinc oxide under high pressure. *Indian Journal of Physics*, 93(8), 979-989. <https://doi.org/10.1007/s12648-018-01365-8>
- Liu, L.-G. (1976). Synthesis of a new high-pressure phase of manganese dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 29(1), 104-106.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- Perakis, A., Lampakis, D., Boulmetis, Y. C., & Raptis, C. (2005). High-pressure Raman study of the ferroelastic rutile-to-Ca Cl₂ phase transition in Zn F₂. *Physical Review B*, 72(14), 144108.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Ruetschi, P. (1984). Cation-Vacancy Model for MnO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(12), 2737-2744. <https://doi.org/10.1149/1.2115399>
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993.
- Truesdell, C. (1952). FD Murnaghan, finite deformation of an elastic solid. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 58(5), 577-579.
- Tull, M. (1996). A Bibliography of University Theses on Australian Maritime History. *International Journal of Maritime History*, 8(1), 199-246.
- Turner, S., & Buseck, P. R. (1983). Defects in nsutite (γ -MnO₂) and dry-cell battery efficiency. *Nature*, 304(5922), 143-146.
- Walanda, D. K., Lawrance, G. A., & Donne, S. W. (2005). Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance. *Journal of Power Sources*, 139(1-2), 325-341. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.062>
- Yamcicier, C., Merdan, Z., & Kurkcu, C. (2018). Investigation of the structural and electronic properties of CdS under high pressure: an ab initio study. *Canadian Journal of Physics*, 96(2), 216-224. <https://doi.org/10.1139/cjp-2017-0257>

Fruit Quality Characteristics of Different Sweet Cherry (*Prunus avium* L.) Cultivars Grown in Ordu Province of Turkey

Umut ATES^{1*}, Burhan OZTURK²

Abstract

In this study, fruit quality characteristics of sweet cherry cultivars (*Prunus avium* L. cvs. 0900 Ziraat, Kordia, Lambert, Regina, Sweetheart) grown in Ordu province in Turkey were investigated. The Kordia cultivar's fruit mass, width, and length were measured higher than Lambert and 0900 Ziraat cultivars. However, it was observed that the fruit mass, width and length of the Kordia cultivar were similar to Regina and Sweetheart. It was determined that the fruit firmness of 0900 Ziraat, Regina and Sweetheart cultivars was similar level. However, firmness values measured in this cultivar were higher than those of Kordia and Lambert cultivars. Also, higher firmness was measured in the Kordia cultivar than in the Lambert. While the highest a* value was measured in Lambert, the lowest a* value was obtained in the Kordia cultivar. A similar soluble solids content (SSC) of 0900 Ziraat, Lambert and Regina's cultivars was determined. However, it was determined that the content measured in the cultivars was higher than the SSC of the Lambert and Sweetheart cultivars. The titratable acidity content of the cultivars (Regina and 0900 Ziraat similar) was different. The highest titratable acidity was measured in Lambert, and the lowest in the Sweetheart cultivar. Similarly, the vitamin C content of all cultivars was found to be different from each other, and the highest vitamin C was measured in Kordia and the lowest in the Sweetheart cherry cultivar

Keywords: Firmness, fruit mass, *Prunus avium*, SSC, Turkish cherry, vitamin C.

Türkiye'nin Ordu İlinde Yetiştirilen Farklı Kiraz (*Prunus avium* L.) Çeşitlerinin Meyve Kalite Özellikleri

Öz

Bu çalışmada, Ordu ilinde yetiştirilen kiraz çeşitlerinin (0900 Ziraat, Kordia, Lambert, Regina, Sweetheart) meyve kalite özellikleri incelenmiştir. Kordia çeşidinin meyve ağırlığı, eni ve boyu, Lambert ve 0900 Ziraat çeşidine kıyasla daha yüksek ölçülmüştür. Ancak Kordia çeşidinin meyve ağırlığı, eni ve boyunun, Regina ve Sweetheart ile benzer olduğu görülmüştür. 0900 Ziraat, Regina ve Sweetheart çeşitlerinin meyve sertliği benzer düzeyde bulunmuştur. Fakat bu çeşitlerden ölçülen sertlik değerlerinin, Kordia ve Lambert çeşitlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda Kordia çeşidinden, Lambert çeşidine kıyasla önemli derecede daha yüksek sertlik ölçülmüştür. En yüksek a* değeri Lambert çeşidinden ölçülürken, en düşük a* değeri Kordia çeşidinden elde edilmiştir. 0900 Ziraat, Lambert ve Regina çeşitlerinin benzer seviyede suda çözünür kuru madde (SÇKM) içeriği belirlenmiştir. Ancak çeşitlerden ölçülen içeriğin Lambert ve Sweetheart çeşidinin SÇKM içeriğinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çeşitlerin titre edilebilir asitlik içeriği birbirinden (Regina ve 0900 Ziraat benzer) farklı bulunmuştur. En yüksek titre edilebilir asitlik Lambert, en düşük ise Sweetheart çeşidinde ölçülmüştür. Benzer şekilde tüm çeşitlerin C vitamini içeriği birbirinden farklı bulunmuş olup, en yüksek C vitamini içeriği Kordia, en düşük ise Sweetheart kiraz çeşidinde ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: C vitamini, meyve ağırlığı, *Prunus avium*, Sertlik, SÇKM, Türk kirazı.

^{1,2}Ordu University, Faculty of Agriculture, Department of Horticulture, Ordu, Turkey, umutates.es@gmail.com
burhanozturk55@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-8050-0616> ²<https://orcid.org/0000-0002-0867-3942>

1. Introduction

Cherry (*Prunus avium* L.), one of the temperate climate fruit species, is consumed with pleasure by consumers due to its unique aroma, attractiveness, rich nutritional content, and the lack of enough fresh fruit in the market time of harvest. Our country ranks first in world cherry production. In particular, the 0900 Ziraat sweet cherry cultivar, a standard cultivar known as Turkish cherry in Europe, is the cultivar that is widely cultivated. However, due to pollen incompatibility in sweet cherry, pollinator cultivars or cultivars must be used in commercial cherry orchards in order to obtain a good fruit set (Erdem Öztürk et al., 2013; Öztürk et al., 2013).

In addition, producers want to grow sweet cherry fruit with different harvest periods, spread the harvesting work over a longer period, and market the products at higher prices by preventing product agglomeration. Again, due to the desire of consumers to eat cultivars with different tastes, it is necessary to produce different sweet cherry cultivars. In addition to the 0900 Ziraat cultivar, such as Regina, Sweetheart, Kordia, North Wonder, Royal King, Van, Stella, Bing, Lambert, Lapins and Early Burlat cultivars are preferred in commercial sweet cherry production in our country (Hayaloglu and Demir, 2016; Savaş and Gür, 2021).

With this richness of cultivars, sweet cherry cultivation can be conducted in many regions of our country. It is possible to grow higher quality products by choosing cultivars adapted to the region in production. A high-quality product can be marketed at higher prices in domestic and foreign markets and provides higher profits to the producer. In addition to genetic factors, irrigation, fertilization, pruning system, and the fight against diseases and pests are other factors that affect fruit quality (Öztürk et al., 2013; İmrak et al., 2016; Belen, 2021). In addition, another important factor affecting fruit quality is ecological conditions. Especially in commercial cultivation, it is necessary to choose the appropriate cultivars for the region. This study aims to determine standard sweet cherry cultivars' fruit quality characteristics in the Ordu province.

2. Materials and Methods

This research was carried out in the sweet cherry orchard in the Research and Application Center of the Faculty of Agriculture of Ordu University in Ordu, Turkey (10 m altitude and 40° 96' 51.95"N latitude, 37° 93' 70.60"E longitude). 5 years old 0900 Ziraat, Kordia, Lambert, Regina and Sweetheart sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars grafted on MaxMa 14 rootstock were selected as plant material. According to the Spanish Bush system, sweet cherry trees were planted in an east-west direction with 4 m row spacing and 3.5 m row spacing and were pruned. All practice management procedures such as pruning, fertilization, spraying and weed control were carried out at

regular intervals. The plants' irrigation was conducted by monitoring the soil moisture content with a double-line drip irrigation system with 20 cm intervals and 2 L/h droppers. The orchard soil was very low calcareous, with clay loam and pH 6.0.

The experiment was designed in a randomized block design with 3 blocks. Each block represented one replicate. Each block had 15 trees, and 45 trees were used in the experiment. In each block, 3 trees were selected for each cultivar.

Each sweet cherry cultivar was hand-harvested (homogeneously colored) at the commercial harvest date (23 June 2021). Approximately 250 g of fruit from each tree of each cultivar was placed in a 500 g perforated chalet (8 holes), and the collected fruits were transported to the Postharvest Physiology Laboratory (24 ± 2 °C and $80\pm 5\%$ relative humidity) of the Department of Horticulture in Ordu University within 30 min. Crushed and damaged fruits are hand-selected and discarded. The following quality characteristics of fruit were examined.

2.1. Fruit Mass, Width, Length and Thickness

Fruit mass (50 fruit) was determined using a digital scale (± 0.01 g) (Radwag PS 4500/C/1, Poland) and expressed as gram (g). Fruit length, width and thickness (50 fruit) were measured with a digital caliper (± 0.01 mm) (Model CD-6CSX, Mitutoyo, Japan) and expressed as millimeters (mm) (Ozturk et al., 2018).

2.2. Fruit Firmness

Fruit firmness (N mm^{-1}) was measured with a Texture Analyzer, TA-TX Plus (Stable Microsystems, Godalming, UK), equipped with a 3.0 mm probe and 50 N load cell. The load applied for 5 mm penetration at an operational speed of 10 mm s^{-1} was considered flesh firmness. Flesh firmness was measured on 10 fruit randomly selected from each replicate (Ozturk et al., 2018).

2.3. Color

Color parameters of L^* , a^* and b^* were determined with the aid of a colorimeter (Minolta, CR-400, Tokyo, Japan). Measurements were performed over the opposite sides of each fruit (20 fruit). Three-dimensional color space was generated with the aid of L^* , a^* and b^* values in accordance with the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) color system (McGuire, 1992).

2.4. Soluble Solids Content (SSC), Titratable Acidity and Vitamin C

Fruit taken from each replication was first washed with distilled water, and their stones were separated from the fruit flesh. The fruit were chopped with a stainless-steel knife, cut into parts, and homogenized by a blender (Model No. Promix HR2653 Philips, Turkey). Then the homogenate was filtered through a cheesecloth, and the juice was obtained. Soluble solids content (SSC) was measured with a refractometer (Atago PAL-1, USA) and expressed as a percentage (%). For titratable acidity measurement, 10 mL juice was taken and 10 mL distilled water was added on. Then 0.1 mol L⁻¹ NaOH (sodium hydroxide) was added until the pH of the solution reached to 8.1. Based on the amount of NaOH consumed in titration, titratable acidity was determined and expressed as mg malic acid 100 mL⁻¹. About 0.5 ml of extract was supplemented with 0.5% oxalic acid to a final volume of 5 ml. Ascorbic acid test strips were used to determine the samples' vitamin C content (mg 100 g⁻¹) (Ozturk et al., 2018).

2.5. Statistical Analysis

Experiments were performed according to a completely randomized design. Arcsine transformation was applied to percentage values before the variance analysis. Data normality was checked with the Kolmogorov-Smirnov test, and data homogeneity was checked with Levene's test. SAS Version 9.1 (USA) statistical software was used for statistical analyses. Means were compared with Tukey's range test at the 5 % level.

3. Findings and Discussion

Sweet cherry fruit is a fruit consumed by consumers with its attractiveness, color and abundance. Especially fruit size is one of the most important features that attract consumers. The most important factor affecting fruit size is genetics. In addition, ecological conditions, irrigation, fertilization, pruning and maintenance are other factors that affect fruit size (İmrak et al., 2016; Belen, 2021). In our study, when the fruit mass of some sweet cherry cultivars grown in the ecological conditions in Ordu province are examined, it is seen that the Kordia (11.50 g) has the highest fruit mass and the Lambert (7.43 g) has the lowest values. In addition, when the fruit mass of Regina (10.17 g) and Sweetheart (10.66 g) cultivars is examined, it is seen that there is no statistically significant difference between Kordia (11.50 g) and 0900 Ziraat (9.41 g) cultivars (Table 1). In a study conducted under Serbian conditions, the fruit mass of the Kordia cultivar was 13.3 g (Kalajdžić et al., 2019) and 12.08 g (Basile et al., 2021) in Chilean conditions. The fruit mass of the Regina

cultivar was 13.7 g in Serbian conditions (Kalajdžić et al., 2019) and 9.67 g in Chilean conditions (Basile et al., 2021).

Table 1. Physico-mechanical characteristics of different sweet cherry cultivars grown in Ordu

Cultivars	Quality characteristics				
	Fruit mass (g)	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)	Firmness (N/mm)
0900 Ziraat	9.41 b	24.24 b	25.67 bc	23.26 a	3.56 a
Kordia	11.50 a	27.37 a	27.99 a	23.28 a	3.23 b
Lambert	7.43 c	22.46 b	24.01 c	20.83 a	2.76 c
Regina	10.17 ab	25.07 ab	27.37 ab	23.16 a	3.64 a
Sweetheart	10.66 ab	24.64 ab	27.70 ab	23.17 a	3.61 a

Means in columns with the same letter do not differ according to Tukey's test at $P < 0.05$.

Considering the studies carried out in our country, it was determined that the fruit mass of the Lambert cultivar grown in Van ecological conditions was 6.00 g (Balta and Yarılgaç, 1996). Fruit mass of 0900 Ziraat was determined as 5.52 g in Adana conditions (Sütyemez, 2000), 7.5 g in Tokat conditions (Öztürk et al., 2013), 8.88 g in Şanlıurfa conditions (İkinci et al., 2015). In our study, when the fruit mass of 0900 Ziraat was observed, it was determined that it was significantly higher than those grown in Adana and Tokat conditions. In İzmir conditions, the fruit mass of the Regina cultivar grafted on Mahaleb was 10.81 g, while the fruit mass of 0900 Ziraat was 9.56 g (Erogul, 2016). In another study conducted in the same region, they reported that the fruit mass of the Regina cultivar was 7.35 g, and the fruit mass of the 0900 Ziraat was 11.63 g (Erogul et al., 2020). When our findings are compared with the studies conducted in İzmir province, they are partially similar. It is thought that many factors such as plant age and management conditions, and ecological conditions may affect these differences.

Considering our findings, the highest value in terms of fruit length, width and thickness was obtained in the Kordia cultivar, and the lowest was obtained in Lambert. Fruit length varies between 27.37 mm and 22.46 mm, fruit width varies between 27.99 mm and 24.01 mm, and fruit thickness varies between 23.28 mm and 20.83 mm (Table 1). They stated that while the fruit length of 0900 Ziraat grown in İzmir conditions is 25.63 mm, the fruit width is 28.65 mm, and the fruit length of the Regina is 22.87 mm, the fruit width is 23.80 mm (Erogul et al., 2020).

In Tokat ecology of 0900 Ziraat, fruit length is 20.68 mm, and fruit width is 21.99 mm, fruit thickness is 19.01 mm (Akça et al., 2011). In Şanlıurfa conditions, fruit length is 19.91 mm, fruit width is 21.56 mm (İkinci et al., 2015), while fruit length is 22.22 mm in Çanakkale ecology. Fruit width was 23.22 mm (Savaş et al., 2021). It was stated that the fruit length of the Lambert cultivar was 18.86 mm, fruit width 19.08 mm in Van ecology (Balta and Yarılgaç, 1996), fruit length 21.56 mm, fruit width 22.54 mm and fruit thickness 19.42 mm in Tokat ecology (Akça et al., 2011).

Another important issue that is effective in the preference of consumers is firmness. Consumers prefer cherry fruits with high firmness (Saracoglu et al., 2017; Aglar et al., 2017; Aglar et al., 2019). So much so that the most important factor that determines the shelf life and storage life of fruits is firmness. The high firmness increases the end-harvest life of the products to be stored, and the product is offered to the market for a longer time. Considering our findings, the highest firmness was determined as Regina (3.64 N mm⁻¹), Sweetheart (3.61 N mm⁻¹), 0900 Ziraat (3.56 N mm⁻¹), and Kordia (3.23 N mm⁻¹) and Lambert (2.76 N mm⁻¹), respectively (Table 1). In a study conducted in Serbian conditions, the firmness of the Kordia was 0.85 N, and the Regina was 0.83 N (Kalajdžić et al., 2019). Fruit firmness value of Regina cultivar grafted on 4 different rootstocks in Poland was expressed as the lowest at 0.73 N and the highest at 3.82 N (Dziedzic et al., 2017). When the studies conducted in different ecologies in our country are examined, the fruit firmness of 0900 Ziraat is 4.60 in Yalova conditions (Göksel et al., 2014) and 9.32 N in İzmir conditions (Erogul et al., 2020). It has been reported that the Sweetheart cultivar is 4.35 N and Regina is 4.43 N in Yalova conditions (Göksel et al., 2014). Our study has observed again that ecological differences can affect firmness.

Homogeneously colored sweet cherry fruit is more demanding in the market and can be marketed at higher prices (Aglar et al., 2019; Ozturk et al., 2019). Fruit color varies depending on genetic factors in all species and cultivars. However, it can be effective in many environmental factors such as sunshine duration, light intensity, and location direction. In our study, the L* value of the cultivars varied between 23.16 and 32.92, the a* value between 17.38 and 30.27, and the b* value between 5.42 and 12.36 (Table 2). In studies conducted on similar cultivars; In İzmir ecology, L* value of 0900 Ziraat was 33.01, a* value was 27.88, b* value was 11.26, the L* value of Regina was 36.25, a* value 32.02, b* value 15.71 (Erogul et al., 2020). In a study conducted in Yalova ecology, the L* value of 0900 Ziraat was found to be 32.68, the L* value of Sweetheart to be 38.59, and the L* value of Regina to be 36.01 (Göksel et al., 2014). The L* value of Regina was determined as 18.61 in Çanakkale ecology (Şen et al., 2016). Our findings partially paralleled the findings of the researchers.

Table 2. Color characteristics of different sweet cherry cultivars grown in Ordu

Cultivars	Color characteristics		
	L*	a*	b*
0900 Ziraat	30.86 a	26.02 ab	10.99 a
Kordia	23.16 b	17.38 d	5.42 b
Lambert	32.92 a	30.27 a	12.36 a
Regina	24.65 b	20.01 cd	6.41 b
Sweetheart	29.83 a	24.79 bc	9.72 a

Means in columns with the same letter do not differ according to Tukey's test at P<0.05.

SSC (%) is an important quality criterion that affects the taste of fruits and is effective in determining the harvest date. When SSC (%) of 5 different cultivars was examined in our study, the highest SSC was founded in Kordia with 15.70%. The Kordia was followed by Regina (14.60%), 0900 Ziraat (14.55%), Lambert (12.75%) and Sweetheart (11.65%), respectively. When titratable acidity was examined, the Lambert (1.30%) cultivar had the highest value, and the Sweetheart (0.88%) cultivar had the lowest value. It was determined that 0900 Ziraat 1.14%, Regina 1.16% and Kordia 1.22% titratable acidity values were found among other cultivars. The highest vitamin C was determined in Kordia (10.70 mg 100 g⁻¹). Then, it was determined in Regina (9.40 mg 100 g⁻¹), Lambert (6.30 mg 100 g⁻¹), 0900 Ziraat (6.00mg 100 g⁻¹) and Sweetheart (5.10 mg 100 g⁻¹) cultivars, respectively. The ripening index varied between 13.20 and 9.77. The ripening index of cultivars was determined as Sweetheart (13.20), 0900 Ziraat (12.90), Lambert (12.81), Kordia (12.65) and Regina (9.77), respectively (Table 3).

Table 3. Biochemical characteristics of different sweet cherry cultivars grown in Ordu

Cultivars	Biochemical characteristics			Ripening index
	SSC (%)	Titratable acidity (% malic acid)	Vitamin C (mg 100 g ⁻¹)	
0900 Ziraat	14.55 a	1.14 c	6.00 d	12.90 a
Kordia	15.70 a	1.22 b	10.70 a	12.63 a
Lambert	12.75 b	1.30 a	6.30 c	12.81 a
Regina	14.60 a	1.16 c	9.40 b	9.77 b
Sweetheart	11.65 b	0.88 d	5.10 e	13.20 a

Means in columns with the same letter do not differ according to Tukey's test at P<0.05.

SSC (%) of the Kordia cultivar was 17.8% in Serbian conditions (Kalajdžić et al., 2019); In Chilean conditions, it was determined as 18.31% (Basile et al., 2021). In Polish conditions, SSC (%) of Regina grafted on 4 different rootstocks was the lowest at 15.4%, the highest at 16.6% (Dziedzic et al., 2017); It was measured at 19.8% in Serbian conditions (Kalajdžić et al., 2019) and 18.86% in Chilean conditions (Basile et al., 2021). In studies conducted in different ecologies of Turkey, the SSC of the 0900 Ziraat cultivar was 15.63% in Kemalpaşa-İzmir conditions (Erogul, 2014); 18.48% in Şanlıurfa conditions (İkinci et al., 2015); 15.15% in Çanakkale conditions (Savaş et al., 2021); 19.90% in Adana conditions (Imrak et al., 2018); They reported that it was 16.08% (Akça et al., 2011) grafted on Mahaleb rootstock and 14.2% (Öztürk et al., 2013) grafted on Gisela 5 in Tokat conditions. SSC of Lambert was 17.63% in Van conditions (Balta et al., 1996) and 16.63% in Tokat conditions (Akça et al., 2011). SSC of Regina cultivar is grown in Çanakkale ecology was found to be 15.36% (Şen et al., 2016).

Considering the titratable acidity value of 0900 Ziraat sweet cherry in studies conducted in different regions; 0.73% in Adana (Sütyemez, 2000); In Tokat 1.14% (Akça et al., 2011), 0.63%

(Öztürk et al., 2013), 5.86 % in Yalova (Göksel et al., 2014), 0.54 % in Şanlıurfa conditions (İkinci et al., 2015). It was 1.07% (Erogul et al., 2020) in İzmir. The titratable acidity amounts of Regina cultivar were 0.83% in Çanakkale ecology (Şen et al., 2016); 1.06% in İzmir ecology (Erogul et al., 2020); Titratable acidity value of Lambert was determined as 0.47% (Balta and Yarılgaç, 1996) in Van conditions and 1.13% (Akça et al., 2011) in Tokat ecology.

They determined that the titratable acidity of the Kordia cultivar was 0.49% in Serbian conditions (Kalajdžić et al., 2019). Titratable acidity of the Regina cultivar was 0.48% in Serbian conditions (Kalajdžić et al., 2019); It was stated that the lowest was 0.58% and the highest was 0.74% in Poland conditions (Dziedzic et al., 2017). In a study conducted for 2 years to investigate the effects of different rootstocks in Suşehri-Sivas ecology, they reported that the vitamin C of 0900 sweet cherry was 7.08 mg 100g⁻¹, while the vitamin C of Regina was 8.87 mg 100g⁻¹ (Belen, 2021). Vitamin C of 0900 Ziraat was 9.0 mg 100g⁻¹ in those grown in Suşehri ecology (Faizy et al., 2022); they found it to be 37.83 mg L⁻¹ grown in Iğdır ecology (Pehlivan et al., 2012). In a study conducted in Italy ecology, they stated that the vitamin C of Regina was 202.67 (mg kg⁻¹) (Matteo et al., 2016).

4. Conclusions and Recommendations

As a result, it has been revealed that there are differences between the quality characteristics of standard sweet cherry cultivars grown in the Ordu province of Turkey. In Ordu ecology, in terms of fruit size and vitamin C content, Kordia; In terms of fruit firmness, 0900 Ziraat cultivar was found to have higher values. In this context, it can be recommended to cultivate Kordia and 0900 Ziraat cultivars as the main cultivars in Ordu ecology.

Authors' Contributions

The authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Aglar, E., Ozturk, B., Guler, S. K., Karakaya, O., Uzun, S., & Saracoglu, O., (2017). Effect of modified atmosphere packaging and 'Parka' treatments on fruit quality characteristics of sweet cherry fruits (*Prunus avium* L. '0900 Ziraat') during cold storage and shelf life. *Scientia Horticulturae*, 222, 162-168.
- Aglar, E., Saracoglu, O., Karakaya, O., Ozturk, B., & Gun, S., (2019). The relationship between fruit color and fruit quality of sweet cherry (*Prunus avium* L. cv. '0900 Ziraat'). *Turkish Journal of Food and Agriculture Sciences*, 1(1), 1-5.
- Balta, F., & Yarılgac, T., (1996). Van ekolojisinde yetiştirilen Bing, Lambert ve Van kiraz çeşitleri üzerinde fenolojik ve pomolojik incelemeler. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 6(1), 43-50.
- Basile, B., Brown, N., Valdes, J. M., Cardarelli, M., Scognamiglio, P., Mataffo, A., & Colla, G., (2021). Plant-based biostimulant as sustainable alternative to synthetic growth regulators in two sweet cherry cultivars. *Plants*, 10(4), 619.
- Belen, S., (2021). *Krymsk 5, Piku 1 ve Gisela 6 Anacı Üzerine Aşılı 0900 Ziraat ve Regina Kiraz Çeşitlerinin Fenolojik, Morfolojik ve Meyve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Bolsu, A., & Akça, Y., (2011). Mahlep anacı üzerine aşılı 5 kiraz çeşidinin bazı morfolojik özellikleri ile meyve kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 21(3), 152-157.
- Di Matteo, A., Russo, R., Graziani, G., Ritieni, A., & Di Vaio, C., (2017). Characterization of autochthonous sweet cherry cultivars (*Prunus avium* L.) of southern Italy for fruit quality, bioactive compounds and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(9), 2782-2794.
- Dziedzic, E., Blaszczyk, J., & Kaczmarczyk, E., (2017). Postharvest properties of sweet cherry fruit depending on rootstock and storage conditions. *Folia Horticulturae*, 29(2), 113-121.
- Erdem Öztürk, S., Beyhan, N., & Demirsoy, L., (2013). Kirazlarda eşeyssel uyumsuzluk. *International Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 6(2), 89-95.
- Erogul, D., (2014). Effect of preharvest calcium treatments on sweet cherry fruit quality. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 42(1), 150-153.
- Eroğul, D., (2016). İzmir İlinde yetiştirilen bazı önemli kiraz çeşitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 26(4), 579-585.
- Eroğul, D., & Özmen, B., (2020). Erkenci bölgede üretilen kiraz çeşitlerinin depo ve raf ömrünün belirlenmesi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 57(3), 359-366.
- Faizy, H. A., Ozturk, B., Aglar, E., & Yıldız, K., (2022) Role of methyl jasmonate application regime on fruit quality and bioactive compounds of sweet cherry at harvest and during cold storage. *Journal of Food Processing and Preservation*, e15882.
- Göksel, Z., & Aksoy, U., (2014). Sofralık bazı kiraz çeşitlerinin fizikokimyasal özellikleri. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(2), 1856-1862.
- Hayaloglu, A.A., & Demir, N., (2016). Phenolic compounds, volatiles, and sensory characteristics of twelve sweet cherry (*Prunus avium* L.) cultivars grown in Turkey. *Journal of Food Science*, 81(1), C7-C18.
- Imrak, B., Kuden, A., & Sarier, A., (2018). Researches on 0900 Ziraat cherry cultivar prevent from fruit cracking. *International Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 1(2), 142-145.
- İkinci, A., & Bolat, İ., (2015). Bazı kiraz çeşitlerinin GAP bölgesindeki performanslarının incelenmesi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 19(2), 54-65.
- Kalajdžić, J., Milić, B., Petreš, M., Stankov, A., Grahovac, M., Magazin, N., & Keserović, Z., (2019). Postharvest quality of sweet cherry fruits as affected by bioregulators. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 18(5), 189-199.
- McGuire, R.G., (1992). Reporting of objective color measurements. *HortScience*, 27(12), 1254-1255.
- Ozturk, B., Bektas, E., Aglar, E., Karakaya, O., & Gun, S., (2018). Cracking and quality attributes of jujube fruits as affected by covering and pre-harvest Parka and GA₃ treatments. *Scientia Horticulturae*, 240, 65-71.
- Ozturk, B., Aglar, E., Karakaya, O., Saracoğlu, O., & Gun, S., (2019). Effects of preharvest GA₃, CaCl₂ and modified atmosphere packaging treatments on specific phenolic compounds of sweet cherry. *Turkish Journal of Food and Agriculture Sciences*, 1(2), 44-56.

- Öztürk, B., Küçükler, E., Saraçoğlu, O., Yıldız, K., & Özkan, Y., (2013). 0900 Ziraat' kiraz çeşidinin meyve kalitesi ve biyokimyasal içeriği üzerine büyüme düzenleyici maddelerin etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(3), 82-89.
- Pehlivan, M., Bozhüyük, M. R., Doğru, B., Özden, E., & Aslantaş, R., (2012). Giberalik asit (GA₃) uygulamalarının 0900-Ziraat kiraz çeşidinin bazı meyve özelliklerine etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 43(1), 7-11.
- Saracoglu, O., Ozturk, B., Yildiz, K., & Kucuker, E., (2017). Pre-harvest methyl jasmonate treatments delayed ripening and improved quality of sweet cherry fruits. *Scientia Horticulturae*, 226, 19-23.
- Savaş, E., & Gür, E., (2021). Hasat öncesi gibberellik asit (GA₃) uygulamasının 0900 Ziraat, Van, Early Burlat kiraz çeşitlerinin kalite özelliklerine etkilerinin belirlenmesi. *Lapseki Meslek Yüksekokulu Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 2(3), 134-144.
- Sütyemez, M., (2000). Bazı kiraz çeşitlerinde GA₃ uygulamalarının meyve tutum ve meyve kalitesi üzerine etkileri. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(1), 43-50.
- Şen, S., & Kuzucu, F. C., (2016). "Regina" kiraz çeşidinde hasat sonrası farklı UV-C dozlarının muhafaza süresi ve meyve kalitesi üzerine etkileri. *ÇOMÜ Ziraat fakültesi Dergisi*, 4(2), 109-116.

N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid) Molekülünün Elektronik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Kuramsal Yöntemlerle Belirlenmesi

Gonca ÖZDEMİR TARI^{1*}

Öz

X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapısı daha önceden Meral ve ark. tarafından incelenmiş olan N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid molekülünün elektronik ve kimyasal yapısı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenerek sonuçları karşılaştırıldı. Bu hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK), B3LYP Modeli ve 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) ve 6-311++(d,p) temel baz setleri ile yapılmıştır. Geometrik parametreler, moleküler enerji, yük dağılımları, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, sınır orbitalleri (HOMO-LUMO) ve kimyasal sertlik değerleri teorik hesaplamalardan elde edilmiştir. Böylece x-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen sonuçlara hem yeni bilgiler eklenmiş hem de teorik çalışma ile deneysel sonuçlar desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sülfonamid, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı, Doğrusal Olmayan Optik Özellikler.

Electronic and Nonlinear Optical Properties Determination of N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-metilbenzen-sulfonamid) Molecule by theoretical Methods

Abstract

N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-metilbenzen-sulfonamid molecule of by X-ray diffraction analysis is was previously determined by Meral et al. The electronic and chemical structure of the N,N'-[ethane-1,2-diylbis(oxy)]bis(4-methylbenzene-sulfonamide molecule, which was investigated of B3LYP model and 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) and 6-311++(d,p) fundamental basis sets. The geometrical parameters, molecular energies, charge distributions, dipole moments, molecular electrostatic potentials maps, frontier orbitals (HOMO-LUMO) and chemical hardness were obtained from theoretical calculations. Thus, both new information is added to the results which are handled with from x-ray diffraction method and theoretical knowledge supported on with experimental results, additive information about molecules were achieved.

Keywords: Sulfonamid, Density Functional Theory, Nonlinear Optical Properties.

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Vezirköprü Meslek Yüksekokulu, Samsun, Türkiye, gozdemir@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-5919-1778>

1. Giriş

Anilin boyalarından köken alan sülfonamidler para-amino benzen-sülfanilamid kimyasal yapısında, sentetik olarak hazırlanan antimikrobial maddelerdir. Bakteriostatik etkiye sahip olup bu etkiyi aktif kısmı olan aminobenzen halkası sağlar (URL-1). Sentetik olarak sülfanilik asitten hazırlanırlar. Sülfonamidlerin etki spektrumlarının genişliği ve hastalıkların tedavi protokollerinde sıklıkla yer alması özellikle yanık ve yara tedavilerinde kullanılması araştırmalarda tercih edilmelerine yol açmaktadır. Kristal yapısı daha önce x-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış olan N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid bileşiği, C₁₆H₂₀N₂O₄S₂, (Meral ve ark., 2019) kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleriyle de çözümlenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Böylelikle hem sonuçlar desteklenmiş hem de farklı yöntemlerle bileşiğin yeni fiziksel ve kimyasal özelliklerine de ulaşılmıştır. Bu hesaplamalar B3LYP Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) ve 6-311++(d,p) temel baz setleri kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı farklı baz setleri ve yöntemlerden elde edilen moleküle ait fiziksel, kimyasal ve elektronik sonuçların X-ışını verileriyle uyumunu karşılaştırmak ve sonuçları tartışmaktır. Son yıllarda kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle moleküllerin toplam enerjileri, dipol momentleri sahip olduğu elektriksel net yükler, sınır orbitalleri ve elektrostatik potansiyel haritaları gibi birçok özellik belirlenebilmektedir. Moleküler modelleme çalışmaları ile hem deneysel çalışmalar desteklenmiş hem de deneysel yöntemlerle ulaşılamayan fiziksel ve kimyasal özelliklere ait yeni sonuçlara ulaşılmıştır (Eşme ve ark., 2014; Ermiş, 2018; Eryılmaz ve ark., 2016; Uzun ve ark., 2020).

2. Materyal-Metot

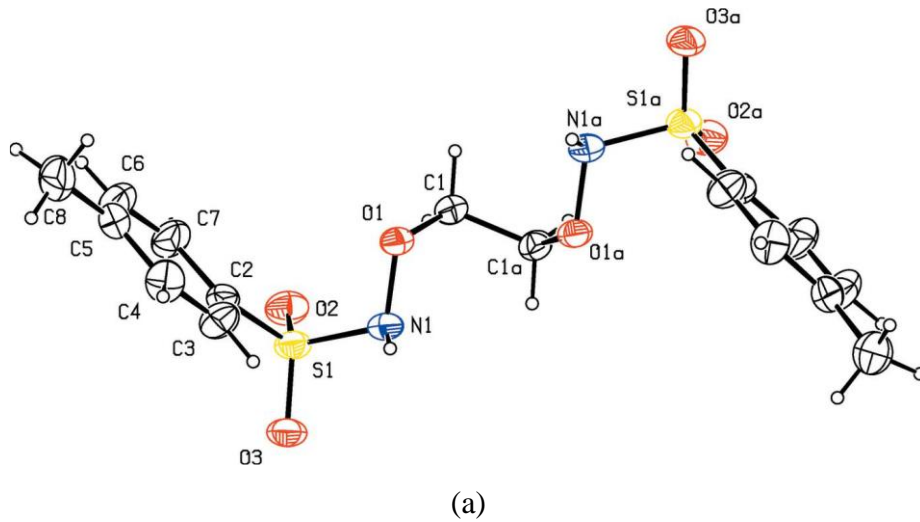
Kuantum mekaniği nesnelerin konum ve momentum bilgilerini kullanarak, çeşitli kuvvet alanları altında nasıl hareket etmeleri gerektiğini bulmaya çalışır. Gelişimi ile birlikte bilim insanları sayesinde çok çeşitli bakış açıları geliştirilmiş ve birçok alanda başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Kuantum fikirleri üzerine geliştirilen yapı analizleri bir molekülün sahip olduğu tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bize sunmakla birlikte malzeme biliminden elektroniğe, antropolojiden astrofizığe, moleküler biyolojiden modern tıbbı, uzay araştırmalarından metalurjiye kadar bütün alanlarda önemli buluşlara imza atmıştır ve atmaya devam edecektir (Özdemir Tarı, 2013). Tüm hesaplamalar Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) programı kullanılarak yapılmış ve sonuçlar GaussView moleküler görselleştirme (Dennigton, 2007) programı kullanılarak görselleştirilmiştir. Hesaplamalar, YFK'nın, Lee-Yang-Par, korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli olan B3LYP yöntemi ve 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) ve 6-311++(d,p) temel baz setleri kullanılarak

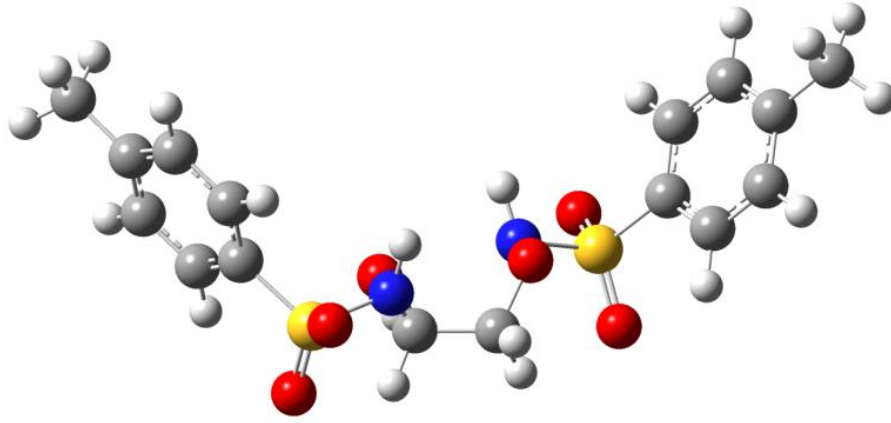
yapılmıştır. Bu hesaplamaları yapabilmek için kristalografi yapı çözüm programındaki son çıkış dosyası teorik hesaplamalarda kullanılacak olan giriş dosyasına çevrilmiştir. Çalışmalara molekülün en kararlı halini belirlemek için geometri optimizasyonu yapılarak başlanmış olup, diğer tüm hesaplamalar belirlenen kararlı yapının üzerinden ilerlemiştir. En kararlı yapı enerjinin -1979.1102 Hartree değeriyle 6-311G++(d,p) baz setinde görülmüş olup moleküle ait karşılaştırması yapılan şekiller (HOMO-LUMO, MEP) bu baz setine aittir. Molekülün sınır orbitalleri, HOMO ve LUMO ile kimyasal sertlik dereceleri, Mulliken ve doğal yük analizleri (NPA), Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları belirlenmiştir. İlave olarak tüm baz setleri için moleküle ait doğrusal olmayan (NLO) optik özellikler ve termodinamik fonksiyonlar belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kristalografik Veriler ve Optimize Yapı

Kristal yapının çözülmesiyle (Meral ve ark., 2019) elde edilen yapının Ortep şekli atomik koordinatlar ve atomik yer değiştirme parametreleri kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 1(a)' da gösterilmiştir.





(b)

Şekil 1. a) N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sulfonamid bileşiğine ait x-ışını kırınımından ve **b)** Optimize yapıdan elde edilen şekilleri.

Gaussian 03W programı kullanılarak dört ayrı temel baz seti ile hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar Tablo 1’de rapor edilmiştir. Optimizasyonda kullanılan yöntemlerin ve seçilen baz setlerinin güvenilirliğini belirlemek için KOK (atomik parametreler arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü) hesaplamaları yapılmış ve Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sulfonamid bileşiğine ait bazı deneysel ve kuantum mekaniksel hesaplamalara ait geometrik parametreler.

	<i>X-ışını</i> (<i>Meral ve ark.</i>)	<i>B3LYP</i>		
<i>Bağ uzunluğu</i>		<i>6-311G(d,p)</i>	<i>6-311G+(d,p)</i>	<i>6-311G++(d,p)</i>
S1-O2	1.416(19)	1.46358	1.45712	1.45710
S1-O3	1.437(17)	1.45936	1.45949	1.45959
S1-N1	1.647(3)	1.72101	1.73621	1.73583
S1-C2	1.747(3)	1.78691	1.79271	1.79273
O1-N1	1.426(2)	1.46358	1.41552	1.41535
O1-C1	1.429(3)	1.45505	1.44235	1.44250
C1-H1A	0.970	1.09094	1.09360	1.09370
N1-H1	0.830(2)	1.02258	1.01986	1.01983
C2-C3	1.361(4)	1.39511	1.39350	1.39369
C2-C7	1.381(4)	1.38939	1.39356	1.39324
C4-C5	1.368(5)	1.34030	1.40000	1.40028
<i>Maks. Fark</i>		<i>0.19258</i>	<i>0.18986</i>	<i>0.18983</i>
<i>KOK</i>		<i>0.013</i>	<i>0.077</i>	<i>0.076</i>
<i>Bağ açısı</i>				
O2-S1-O3	119.02(12)	121.12643	122.82604	122.85721

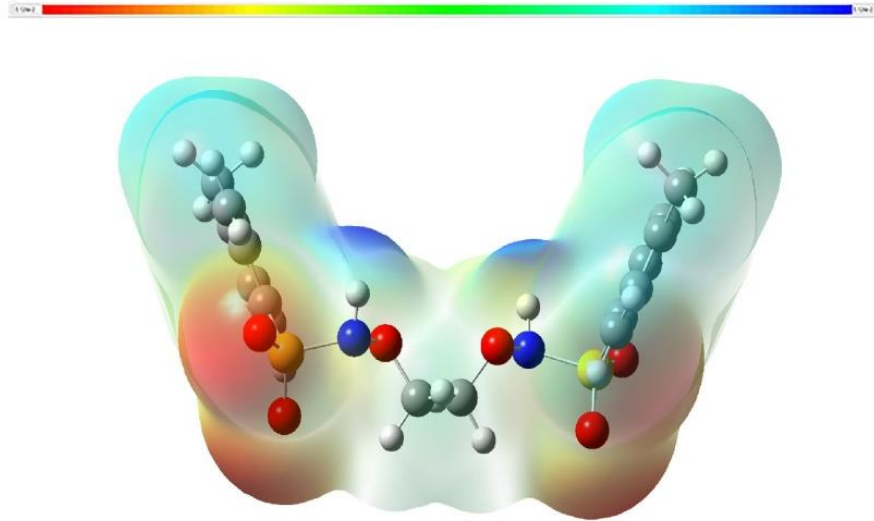
O2-S1-N1	107.29(15)	111.51484	105.37993	105.41035
O3-S1-N1	102.83(12)	102.46324	103.00704	102.90558
O2-S1-C2	109.02(13)	108.06418	108.39235	108.35512
N1-O1-C1	108.99(19)	116.95453	110.43074	110.43224
O1-N1-H1	106(2)	110.99074	106.25047	106.27503
S1-N1-H1	108(2)	109.87467	108.26958	108.29599
C3-C2-C7	119.7(3)	121.38389	121.19956	121.18733
C3-C2-S1	120.6(2)	119.11257	119.10817	119.11028
C8-C5-C4	117.9(3)	120.29178	120.91646	120.84856
Maks. Fark		7.96453	3.80604	3.83721
KOK		3.549	1.853	1.845
Burulma açısı				
C1-O1-N1-S1	-108.3(2)	73.78923	-106.88840	-107.02240
O2-S1-N1-O1	65.1(2)	-38.03175	61.35009	61.34803
O3-S1-N1-O1	-168.64(18)	-169.04115	-168.81559	-168.82111
C2-S1-N1-O1	-52.2(2)	76.90058	-53.98003	-54.01672
O2-S1-C2-C3	-176.8(3)	-172.77579	156.17729	179.45961
O3-S1-C2-C3	50.9(3)	-38.34919	20.29665	21.20167
N1-S1-C2-C3	-60.6(3)	69.76765	-90.51641	-89.54463
O2-S1-C2-C7	3.3(3)	5.98699	-23.85645	-179.48035
C8-C5-C4-C3	-178.7(3)	179.98452	-178.84679	-178.77312

Ayrıca geometrik parametrelerin deneysel parametrelerle uyumunu göstermek için kullanılan bir başka yöntem ise optimize ve deneysel yapıları üst üste bindirerek hata paylarını belirlemektir. Bağ uzunluğu ve bağ açılarında bulunan deneysel değer ile teorik değer farkının maksimum olduğu değer maksimum farktır, RMSE değerleri ise molekülün tamamının hata değerleridir. Elde edilen hata değerleri sırasıyla; 6-311G(d,p) için 2.536, 6-311G+(d,p) için 0.366 ve 6-311G++(d,p) için ise 0.359 olarak bulunmuştur. Hata değerleri incelendiğinde deneysel parametrelerle en iyi uyumu sağlayan optimize yapının 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplatılan yapı olduğu ve sistemin moleküler ve elektriksel özellikleri hesaplanırken temel setlere ilave edilen difüze ve polarize fonksiyonların doğruluğu ve verimi artırdığı gözlenmektedir. Bu değerlerde üst üste bindirme sonucunda elde edilen şekilleri ve Tablo 1’de verilen hata değerlerini destekler niteliktedir.

3.2 Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Bu yük dağılım haritaları bir moleküler sistemde ki atomik konumları ve bu konumlara ait elektron yoğunluklarını bulmayı hedeflemekte olup bu haritalamayı ise hayali bir birim pozitif yük yardımıyla molekül üzerinde oluşan itme ve çekme kuvvetlerini belirleyerek yapmaktadır. MEP

haritalarında kırmızı ile belirtilen bölgeler elektron yoğunluğu negatif olan bölgeyi temsil ederken, mavi ve beyaz ile belirtilen bölgeler ise elektron yoğunluğu bakımından pozitif yüklerin bulunduğu bölgeleri gösterecek şekilde renk kodları ile temsil edilir. Bu haritaların yorumlanması molekülde gerçekleşecek tepkimelerin aktif olan bölgelerinin yerini belirlemede oldukça önemlidir. Genel olarak söylenecek olursa tüm yöntemler için en negatif bölgeler O ve N atomları üzerinde, en pozitif bölgeler ise hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. Moleküle ait MEP haritası en kararlı yapıya ait olan 6-311G++(d,p) optimize geometri kullanılarak Şekil 3'te verilmiştir. MEP haritası incelendiğinde en negatif bölgeler O1, O2, O3 ve O4 atomları üzerine konumlanmış olup MEP değerleri sırasıyla -0.0497, -0.0487, -0.0459, -0.0363 a.b'dir. En pozitif bölgeler ise hidrojenler üzerinde olup en yüksek değer +0.0490 a.b değeriyle N1 atomuna bağlı hidrojen atomuna aittir.



Şekil 3. N,N'-[etan-1,2-dilbis(oksi)]bis(4-metilbenzen-sülfonamid bileşiğine ait MEP haritası.

Atomların sahip olduğu yük değerlerine bakıldığında sonuçlar tüm yöntemler için N-H...O bağıni destekler niteliktedir. Böylelikle molekül için nükleofilik ve elektrofilik bölgeler belirlenmiştir. Bu durumda, sentezi yapılacak yeni moleküllerde tepkimenin nereden yürütülmesi gerektiğini önceden görmemize olanak sağlayacaktır.

3.3. Yük Analiz Bulguları

Yük analiz metotları moleküler sisteme ait elektron yoğunluğunun atomlar arasında paylaşımını ve her bir atom üzerindeki yük miktarlarını bulmayı amaçlamaktadır. Mulliken yük analizinde (Mulliken, 1955), molekül üzerindeki toplam yük atomlar üzerine dağıtılmaktadır. Moleküle ait net

yükler Mulliken ve Doğal yük analizi ile tüm baz setleriyle de hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 2. Moleküle ait Mulliken ve Doğal popülasyon yük miktarları.

<i>NPA</i>	<i>6-311G(d,p)</i>	<i>6-311G+(d,p)</i>	<i>6-311++(d,p)</i>	<i>Mulliken</i>	<i>6-311G(d,p)</i>	<i>6-311G+(d,p)</i>	<i>6-311++(d,p)</i>
C1	-0.083	-0.228	-0.307	C1	-0.021	-0.227	-0.308
C2	-0.319	-0.437	0.132	C2	-0.341	-0.436	0.123
C3	0.016	0.202	-0.298	C3	0.050	0.201	-0.288
C4	-0.071	-0.611	-0.509	C4	-0.038	-0.610	-0.483
C5	-0.096	0.764	0.638	C5	-0.157	0.763	0.644
C6	-0.059	-0.710	-0.463	C6	-0.021	-0.709	-0.486
C7	-0.019	-0.103	-0.261	C7	-0.016	0.011	-0.273
C8	-0.256	-0.393	-0.425	C8	-0.356	-0.177	-0.422
O1	-0.297	0.048	0.109	O1	-0.319	-0.286	0.110
O2	-0.506	-0.247	-0.223	O2	-0.594	-0.499	-0.222
O3	-0.486	-0.080	-0.087	O3	-0.618	-0.486	-0.089
N1	-0.355	-0.464	-0.448	N1	-0.474	-0.335	-0.448
H1	0.283	0.312	0.365	H1	0.369	0.264	0.366
S1	1.105	0.524	0.104	S1	1.262	1.107	0.102

Elde edilen sonuçlar MEP haritasından elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir. MEP analizine benzer şekilde en negatif bölgeler O ve N gibi elektronegatifliği yüksek olan atomlar üzerinde, en pozitif bölgeler ise H atomları üzerinde gözlenmektedir. Moleküllerin Mulliken ve Doğal Yük dağılımlarına bakıldığında her iki yöntemde elde edilen net yük miktarlarının birbirleri ile uyum içinde olduğu gibi birbirlerinden farklı dağılım gösterdikleri bölgelerinde bulunduğu görülmektedir. Bu durum hem kullanılan baz setine hem de atomların sahip olduğu elektronegatifliklere göre açıklanabilir. Buradan en negatif yüke sahip olan atomların, molekülleri bir arada tutan hidrojen bağı oluşturulan verici atomlar üzerinde yoğunlaştığı ve molekülde gerçekleşen tepkimelerinde bu atom veya atom gruplarının davranışlarıyla açıklanabileceği sonucu çıkarılabilir. Mulliken yüklerine göre en negatif yükler O2>O3>N1>O1>C8>C2>C5>C3>C4>C1>C6>C7 şeklinde sıralanırken; doğal yük analizinde bu sıralama O2>O3>N1>O1>C8>C2>C5>C1>C6>C4>C7>C3 şeklindedir. En negatif yüklerin özellikle bağ yapan O2 ve O3 atomlarında görülmesi MEP haritasındaki verileri de destekler niteliktedir.

Diğer taraftan aynı baz setleri ile moleküle ait Fukui fonksiyon analizleri yapılmış ve Tablo 3’te verilmiştir. Yük analizi sonucunda moleküle ait nükleofilik ve elektrofilik bölgeler belirlenmiştir. Bu bölgeler belirlenirken molekülün nötr, anyonik ve katyonik durumlarına ait doğal yük analizleri yapılmaktadır. Eşitliklerdeki; $f_k^+(r)$ nükleofilik atağa yatkınlığı, $f_k^-(r)$ ise elektrofilik atağa

yatkınlığı göstermektedir. Eşitliklerde kullanılan $q_k(r)$ atomik yükleri temsil ederken N (nötr), N+1 (anyonik) ve N-1 ise (katyonik) kimyasal bölgelerdeki yükleri göstermektedir. Eğer $\Delta f(r) > 0$ ise molekülde nükleofilik yatkınlık, $\Delta f(r) < 0$ ise elektrofilik yatkınlık gözlenmektedir. Tablo 3 incelendiğinde molekülde genel olarak nükleofilik yatkınlığın baskın olduğu, elektrofilik bölgenin sadece S atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

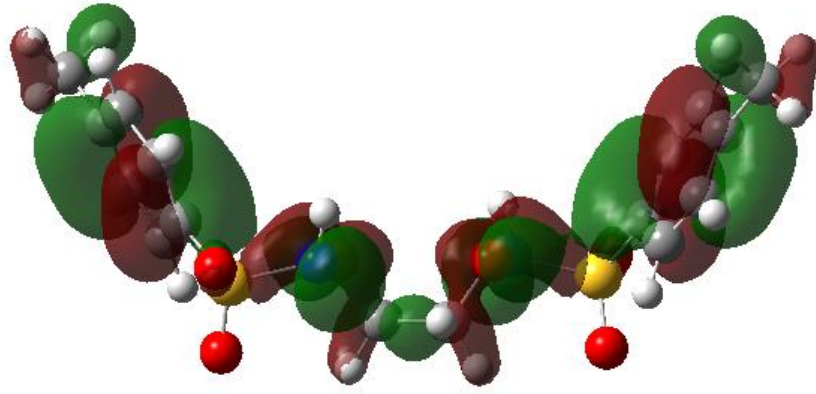
Tablo 3. NPA yüklerinden elde edilmiş Fukui Fonksiyon Analizi.

	q^0	q^+	q^-	f_j^+	f_j^-	$\Delta f(r)$
C1	-0.06175	-0.02685	-0.02937	0.03490	-0.03238	0.06728
C2	-0.29319	-0.05271	-0.12042	0.24040	-0.17277	0.41317
C3	-0.18167	-0.06928	-0.02937	0.11239	-0.15230	0.26469
C4	-0.19832	-0.09077	-0.11808	0.10755	-0.08024	0.18779
C5	-0.00015	0.10269	0.04193	0.10254	-0.04208	0.14462
C6	-0.19602	-0.04217	-0.10930	0.15385	-0.08672	0.24057
C7	-0.16638	-0.09771	-0.07357	0.06867	-0.09281	0.16148
C8	-0.59327	-0.30256	-0.29493	0.29071	-0.29834	0.58905
O1	-0.44293	-0.18003	-0.22204	0.26290	-0.22089	0.48379
O2	-0.90293	-0.43867	-0.46234	0.46426	-0.44059	0.90485
O3	-0.90447	-0.43464	-0.46401	0.46983	-0.44046	0.91029
N1	-0.53973	-0.19264	-0.26781	0.34709	-0.27192	0.61901
S1	2.16920	1.07269	1.09573	-1.09651	1.07347	-2.16998

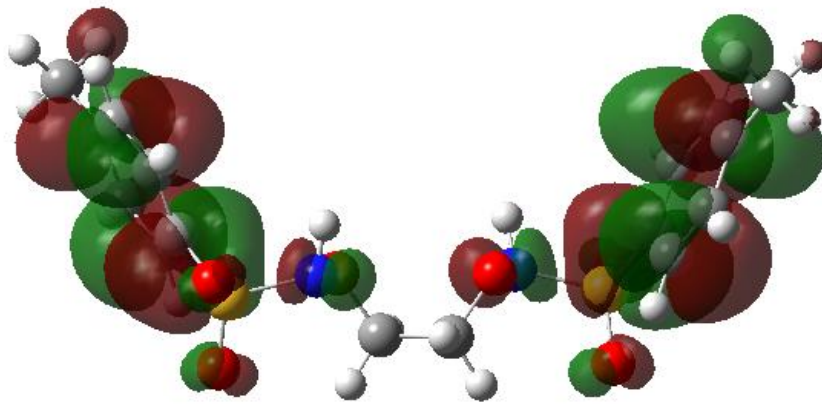
$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N); f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1)$$

3.4. Sınır Orbitaleri ve bunlardan türetilen kuantum kimyasal değişkenler

Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), dolu olan en yüksek enerjili orbitalede HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) denilmektedir. Bir molekül elektron alıyorsa önce LUMO orbitalini doldururken, tepkimelerde de daha çok en yüksek enerjili elektronlar yani HOMO elektronları kullanılır. Bu orbitaller sınır orbitalerini oluşturmaktadır ve meydana gelen tepkimeler bu orbitallerde oluşmaktadır. Tepkimeler HOMO-LUMO orbitaleri arasında olduğu için bir atomdan elektron eksiltmek yada elektron eklemek için gereken enerjiyi belirlemede çok önemlidirler. Şekil 4'te 6-311G++(d,p) baz seti hesabından elde edilen sınır orbitaleri gösterilmektedir.



(HOMO -7.4725 eV)



(LUMO -1.5899 eV)

Şekil 4. Moleküle ait HOMO-LUMO şekillenimi.

Tablo 4'te ise molekülün sahip olduğu sınır orbitalleri ve bunlardan türetilmiş kuantum kimyasal nicelikler hesaplanmıştır.

Table 4. Moleküle ait farklı baz setleri kullanılarak hesaplanmış kuantum kimyasal parametreler.

	6-311G	6-311G+(d,p)	6-311G++(d,p)
İyonizasyon enerjisi, I	7.2467	7.4712	7.4725
Elektron ilgisi, A	1.4000	1.5883	1.5899
B3LYP Enerji aralığı, ΔE	8.6467	9.0595	9.0624
Elektronegatiflik, χ	4.3233	4.5297	4.5312
Kimyasal sertlik, η	2.9233	2.9414	2.9413
Kimyasal yumuşaklık, S	0.3420	0.3399	0.3399
Elektrofilik indeks, ω	-6.3719	-6.9756	-6.9805

$$I = -E_{HOMO}, A = -E_{LUMO}, \Delta E = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|, \chi = \frac{I + A}{2}, \eta = \frac{I - A}{2}, S = \frac{1}{2\eta}, \omega = -\frac{\chi^2}{2\eta}$$

Tabloya göre HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki fark azaldıkça kimyasal sertlik azalmaktadır. Kimyasal olarak sert atomlar yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olup elektron ilgileri oldukça düşüktür. Atomun sert ya da yumuşak oluşu, onun komşu atom ve elektronlarından kaynaklanan etkileşimlerini belirler. Yani enerji aralığı ne kadar küçükse birbirleri ile etkileşimleri o kadar kolay olacaktır. Kimyasal sertlik yük yoğunluğunun fazla olması, yumuşaklık ise az olmasıdır. Molekülün oldukça yüksek enerji aralığına sahip olmasından kaynaklı olarak yüksek kimyasal sertlik değerine sahip olduğu söylenebilir. Bunlara ek olarak elde edilen diğer kuantum kimyasal nicelikler ise Tablo 4’de verilmiştir.

3.5. Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO)

Son yıllarda doğrusal olmayan optik özellikler taşıyan materyaller bilgi teknolojilerinde, optik sinyal işleme ve veri kaydetme, laser ve hologramlarda ve endüstriyel uygulamalarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu ilginin büyük kısmı yüksek mertebeli kutuplanabilirliğe sahip organik moleküller üzerinde yoğunlaşmıştır. Organik moleküller için yüksek mertebeden kutuplanabilirliği moleküller arası etkileşiminden kaynaklanır. Bu moleküller birbirleri arasındaki yük transferlerinden dolayı da yüksek mertebeden optik özellik göstermeye meyillidirler (Nalwa ve Miyata, 1997).

Bir malzemeye dış elektrik alan uygulandığında, alan yeterince büyükse bu alana karşı molekülün yük dağılımı bozulur ve dipol momenti yeniden şekillenir. Bu durumda molekülün kutuplanabilirliği doğrusal olmayan durumlarında içerecektir. Moleküle ait dipol moment (μ), doğrusal kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden kutuplanabilirlik (β) değerleri hesaplanmış ve Tablo 5’de verilmiştir. Elde edilen β değerlerine bakıldığında molekülün optik materyal olmaya aday olduğu sonucu çıkarılabilir.

Tablo 5. Moleküle ait optik özellik hesaplamaları.

<i>B3LYP</i>	Dipol Moment (Debye)		Doğrusal kutuplanabilirlik, Yönelime bağlı kutuplanabilirlik (esu)		1. mertebeden kutuplanabilirlik (esu)	
<i>6-311G(d,p)</i>	μ_x	-0.0057155	α_{xx}	314.1171342	β_{xxx}	2.5948892
	μ_y	0.0270215	α_{xy}	53.4194581	β_{xyy}	-3.5062167
	μ_z	0.76882	α_{xz}	197.8792483	β_{xyy}	-6.775762

	μ	0.7693	α_{yy}	-1.3406729	β_{yyy}	-6.1013803
			α_{yz}	0.9800909	β_{xxx}	-139.0623044
			α_{zz}	231.1803379	β_{xyz}	-94.1580335
			α	36.6722	β_{yyz}	-56.7438479
			$\Delta\alpha$	121.4211	β_{xzz}	9.9762673
					β_{yzz}	7.5712635
					β_{zzz}	48.8991925
					β	12.704x10⁻³¹
6-311G+(d,p)	μ_x	0.021458	α_{xx}	281.653954	β_{xxx}	-0.8918751
	μ_y	2.9649794	α_{xy}	-1.2946737	β_{xxy}	27.3800796
	μ_z	0.1170635	α_{xz}	261.6745295	β_{xyy}	7.0185205
	μ	2.9673	α_{yy}	31.3743611	β_{yyy}	61.7543357
			α_{yz}	-0.664054	β_{xxx}	-1.7087563
			α_{zz}	264.1917209	β_{xyz}	-102.7887645
			α	39.8473	β_{yyz}	7.7305141
			$\Delta\alpha$	22.3020	β_{xzz}	-6.8881225
					β_{yzz}	-49.2071717
					β_{zzz}	-4.6297782
					β	3.452x10⁻³¹
6-311G++(d,p)	μ_x	-0.0173456	α_{xx}	282.1392133	β_{xxx}	0.8538025
	μ_y	2.9557102	α_{xy}	1.0946042	β_{xxy}	27.9829647
	μ_z	-0.0968688	α_{xz}	262.5328784	β_{xyy}	-6.2339119
	μ	2.9573	α_{yy}	31.9154795	β_{yyy}	67.6025107
			α_{yz}	0.5270737	β_{xxx}	1.5102574
			α_{zz}	264.7135082	β_{xyz}	-109.4328111
			α	39.9393	β_{yyz}	6.4079983
			$\Delta\alpha$	22.3744	β_{xzz}	6.1779725
					β_{yzz}	-43.1042634
					β_{zzz}	3.0826518
					β	4.633x10⁻³¹

3.6. Termodinamik özellikler

Termodinamik fonksiyonlar entalpi, entropi ve ısı kapasitesi gibi değişkenler olup termodinamiğin çoğu uygulamasında bir ya da daha çok değişken sabit tutulurken diğer değişkenlerin bunlara göre nasıl değiştiği incelenir. Bir moleküler sistemin toplam enerjisi öteleme, elektronik, dönme ve titreşim enerjilerinin toplamıdır. Molekülün toplam enerjisini elde etmek için bu enerji değerlerinin katkısı termodinamik fonksiyonlardan elde edilmiştir. Moleküle ait bu fonksiyonlar 298.15 K sıcaklıkta, 1 atm basınç ve gaz fazında aynı baz setleri için belirlendi. Entalpi, ısı kapasitesi ve entropi gibi standart termodinamik fonksiyonlar ve bu fonksiyonların bileşenleri hesaplanarak karşılaştırıldı ve Tablo 6'de verildi.

Tablo 6. Moleküle ait hesaplanan termodinamik değişkenler ve bileşenleri.

B3LYP	6-311G(d,p)	6-311G+(d,p)	6-311G++(d,p)
<i>Termal, E (cal/mol K)</i>			
<i>Elektronik</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Öteleme</i>	0.889	0.889	0.889
<i>Dönme</i>	0.889	0.889	0.889
<i>Titreşim</i>	185.888	185.597	185.602
<i>Toplam</i>	187.665	187.375	187.379
<i>Isı kapasitesi, Cv (cal/mol K)</i>			
<i>Elektronik</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Öteleme</i>	2.981	2.981	2.981
<i>Dönme</i>	2.981	2.981	2.981
<i>Titreşim</i>	60.382	60.838	60.813
<i>Toplam</i>	66.344	66.799	66.774
<i>Entropi, S (cal/mol K)</i>			
<i>Elektronik</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Öteleme</i>	42.317	42.317	42.317
<i>Dönme</i>	33.193	33.216	33.215
<i>Titreşim</i>	60.679	61.730	61.418
<i>Toplam</i>	136.189	137.262	136.949
<i>Dönme Sıcaklıkları (Kelvin)</i>			
<i>A</i>	0.03873	0.03852	0.03852
<i>B</i>	0.01218	0.01206	0.01207
<i>C</i>	0.01100	0.01091	0.01091
<i>Dönme sabitleri (GHz)</i>			
<i>A</i>	0.80690	0.80271	0.80273
<i>B</i>	0.25371	0.25139	0.25150

C	0.22919	0.22737	0.22747
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	176.59164		
Sıfır-nokta düzeltmesi*	0.281417	0.280754	0.280783
Enerjide termal düzeltme*	0.299063	0.298601	0.298608
Entalpide termal düzeltme*	0.300007	0.299545	0.299552
Gibbs serbest enerjisine termal düzeltme*	0.235300	0.234328	0.234483
Elektronik ve sıfır nokta enerjisinin toplamı *	-823.076558	-823.097583	-823.097991
Elektronik ve termal enerjilerin toplamı *	-823.058911	-823.079737	-823.080166
Elektronik ve termal entalpi toplamı *	-823.057967	-823.078793	-823.079222
Elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamı *	-823.122674	-823.144010	-823.144290
Toplam enerji (Hartree)	-823.3579743	-823.3783377	-823.3787737

B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemiyle elde edilen değerlere bakıldığında; elektronik için 0.000, öteleme ve dönme için 0.889, titreşim için 185.602 ve toplam enerji için 187.379 olarak bulunmuştur. Termal enerjiye en büyük katkının titreşim enerjisinden geldiği açıktır. Son olarak, hesaplanan sıfır noktası titreşim enerjisi için dönme sabitleri sırasıyla 0.80273, 0.25150 ve 0.22747 olarak elde edilmiştir. Tüm yöntemler için hesaplanan değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu da açıkça görülmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Molekülün bağ uzunlukları için hesaplanan KOK değerleri sırasıyla, 6-311G(d,p) için 0.013; 6-311G+(d,p) için 0.077; 6-311G++(d,p) için 0.076 ve bağ açıları için aynı sıralama ile 3.549, 1.853 ve 1.845 değerleri elde edilmiştir. Burada bağ uzunluğu ve bağ açıları için en iyi uyumu 6-311G++(d,p) baz seti ile hesaplanan yöntem vermiştir. Tüm molekül üzerinden elde edilen RMSE değeri 0.359 değeri ile en iyi uyumun 6-311G++(d,p) baz setinden elde edildiği görülmektedir. Geometrik parametrelerdeki bu farklılıklar teorik hesaplamaların gaz fazında ve tüm etkileşimlerden bağımsız bir ortamda olması ile açıklanabilmektedir. Moleküllerin MEP haritaları incelendiğinde, en negatif bölgeler O ve N gibi elektronegatifliği yüksek olan atomlar üzerinde, en pozitif bölgeler ise H atomları üzerinde gözlenmiştir. Moleküllerin Mulliken yük dağılımlarına ve Fukui fonksiyon analizlerine bakıldığında MEP haritaları ile oldukça uyum içinde oldukları gözlenmektedir. Değerlerdeki belirgin olmayan farklılıklar ise hem kullanılan baz setine hem de atomların elektronegatifliklerindeki farklılıklar ile açıklanabilir. Moleküllerin kimyasal sertlik değerlerine bakıldığında 2.9233-2.9413 eV değerleri arasında olup yumuşak molekül sınıfındadır ve molekülün sert ya da yumuşak oluşu, onun komşu atom ve elektronlardan kaynaklanan etkileşimlerini

belirlemektedir. Enerji aralığı ne kadar küçükse, yani atom ne kadar yumuşaksa atom ve atom gruplarının birbiri ile etkileşimleri o kadar kolay olacak ve dolayısıyla da molekülün kararlılık durumu daha kolay gerçekleşecektir. (Özdemir Tarı, 2013). Molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini karakterize eden β değerlerine bakıldığında 6-311G(d,p) için 12.704×10^{-31} ; 6-311G+(d,p) için 3.452×10^{-31} ve 6-311G++(d,p) için 4.633×10^{-31} esu değerine sahip olup molekül doğrusal olmayan optik materyal olarak kullanılabilir potansiyele sahiptir.

Teşekkür

Bu çalışmanın yazarı olarak herhangi bir destek ve teşekkür beyanımın olmadığını bildiririm.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Dennigton R. II, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2007.
- Eşme A., Sağdıncı S. G., Spectrochimica Acta Part A, Molecular structures, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method, 188,443-455, 2018.
- Ermiş E., Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations of novel Schiff base containing thiophene ring, J. Mol. Struct. 1156, 91-104, 2018.
- Eryılmaz, S., Gül M., İnkaya E., İdil Ö., Özdemir N., Synthesis, crystal structure analysis, spectral characterization, quantum chemical calculations, antioxidant and antimicrobial activity of 3-(4-chlorophenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanobenzo[d]isoxazole, J. Mol. Struct. 1122, 219-233, 2016.
- Frisch M. J. et al., Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Meral S., Kansız S., Dege N., Açar A. A. and Tsapyuk Galyna G., Acta Cryst. E75, 81-85., 2019.
- Mulliken, R. S., Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. J. Chem. Phys., 23, 1833-1840, 1955.
- Nalwa H. S. and Miyata S., Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. CRC Press, p. 896, New York, 1997.
- Özdemir Tarı, G., (2013). Schiff Bazı İçeren Bazı Organik Moleküllerin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

URL-1

<http://www.mikrobiyoloji.org/TR/Genel/BelgeKardes.aspx?F6E10F8892433CFFA79D6F5E6C1B43FD25543C3EA267660> (Erişim Tarihi: 05/10/2021).

Uzun S., Demircioğlu Z., Taşdoğan M., Açar E., Quantum chemical and X-ray diffraction studies of (E)-3-(((3,4-dimethoxybenzyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol, J. Mol. Struct.1206, 127749, 2020.

Eklemler İmalatta Üretim Yönünün Parça Üretimine Etkileri

Erkan BAHÇE^{1*}, Sarkis BOYACI², Mehmet Sami GÜLER³

Öz

Eklemler imalat, geleneksel imalat yöntemleri ile üretimi mümkün olmayan ya da çok zor ve maliyetli tasarımların üretimi için son on yılda giderek yaygınlaşmıştır. Eklemler imalat parçanın üretim yönü doğrultusunda katman katman eklenmesi ile edilir. Parçaların üretiminde kullanılan destek yapılar, eklemler imalatın bir bileşenidir. Bu yapılar parçanın taban plakasını oluşturmada, termal deformasyonları azaltmada ve yüzeylerde oluşabilecek sarkmalara destek sağlamaktadır. Bu nedenle bir parçanın üretim yönü nesnenin kalitesini, maliyetini ve diğer özelliklerini etkilemektedir. Bu çalışmada düz, eğri ve açısız yüzeylerden oluşacak şekilde tasarlanan bir parça üzerinde üretim yönünün parça bütünlüğü, geometrik hassasiyeti ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu doğrultuda üretilen numunelerin üst yüzeyinden pürüzlülük ölçümleri yapılmış ve hassas terazi ile destek yapılarının ağırlık üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca üretilen numunelerin görüntüleri CAD ortamına aktararak geometrik doğruluğu araştırılmıştır. Taban plakasının dengeli ve katmanların yeterli sürede soğuması parçanın yüzey kalitesini ve geometrik doğruluğun elde edilmesini sağlamıştır. Taban plakada homojen olmayan termal gerilme ise parçanın nominal ölçüden sapmasını artırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Eklemler imalat, Geometrik hassasiyet, Yüzey pürüzlülüğü.

The Effects of the Production Direction on the Part in Additive Manufacturing

Abstract

Additive manufacturing has become increasingly common in the last ten years for the production of designs that cannot be produced with traditional manufacturing methods or are very difficult and costly. Additive manufacturing is done by adding layer by layer in line with the production direction of the part. Support structures used in the manufacture of parts are a component of additive manufacturing. These structures form the base plate of the part, reduce thermal deformations and provide support for sagging that may occur on the surfaces. Therefore, the production direction of a part affects the quality, cost and other properties of the object. In this study, the effects of production direction on part integrity, geometric precision and surface roughness were investigated on a part designed to consist of flat, curved and angular surfaces. In this direction, roughness measurements were made from the upper surface of the samples produced and the effects of precision balance and support structures on the weight were examined. In addition, the images of the produced samples were transferred to the CAD environment and their geometric accuracy was investigated. The stability of the base plate and the sufficient cooling of the layers ensured the surface quality and geometric accuracy of the part. Inhomogeneous thermal stress on the base plate increases the deviation of the part from the nominal size.

Keywords: Additive manufacturing, Geometric precision, Surface roughness.

¹Inönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye, erkan.bahce@inonu.edu.tr

²Inönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye, boyacisarkis@gmail.com

³Ordu Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Ordu, Türkiye, mehmetmehmetguler@yandex.com

¹<https://orcid.org/0000-0001-5389-5571>

²<https://orcid.org/0000-0002-8373-7889>

³<https://orcid.org/0000-0003-0414-7707>

1. Giriş

Eklemeli imalat, üretimi zor veya klasik yöntemler ile üretilmesi imkânsız geometrilerin üretimini kolaylaştırmaktadır. Bunun yanında birçok farklı tasarım stratejisinin oluşturulmasını sağlayarak yüksek kaliteli ve toleranslar dahilinde parçaların ekonomik olarak üretilmesine olanak vermektedir(Hopkinson ve Dickens, 2003). Ayrıca eklemeli imalat ile belirtilen bir alan içerisinde, sınır şartları dahilinde yapısal optimizasyon teknikleri ile malzeme israfı azaltılırken, yüksek özgül sertliğe ve mukavemete sahip tasarımlar da gerçekleştirilmektedir. Ancak eklemeli imalat için tasarım ve üretim yapılırken belirli faktörleri dikkate almak gereklidir. Bunlar destek yapıları, tasarımı yapılmış parçanın geometrisi, parçanın üretim yönü, açılabilir sınır, duvar kalınlığı, delik toleransı ve boyutsal doğruluğu gibi parametrelerdir (Cheng ve ark., 2019; Tatar ve ark., 2021)

Eklemeli imalat biriktirme, eritme ve katılma döngüsü parça tamamen üretilinceye kadar devam eden bir süreçtir. Katmanların oluşturulmasında sürekli olarak ani ısınma ve soğumalardan kaynaklı artık gerilmeler meydana gelebilmektedir (Di Angelo ve ark., 2020). Katman sayısı arttıkça gerilmeler artacağından hata miktarının da artması kaçınılmazdır. Bu nedenle parçanın üretiminde ilk katman ve destek yapılar önem teşkil etmektedir. Destek yapılar parçanın üretimine birçok yönden katkı sağlamaktadır. Örneğin, destek yapıları, üretim ilerledikçe yerçekiminin neden olduğu deformasyona ve çökmeye karşı da destek olmak, parçanın belirli bölgelerinin ana gövdeye bağlanmasına yardımcı olmak, üretim esnasında termal gradyan ve katılmanın neden olduğu büzülme azaltmak gibi faydaları vardır(Jiang ve ark., 2018). Ancak destek yapılarının tek seferlik kullanılması, üretim sonrası kaldırılması, yaygın olarak desteklerin temizlenmesi için manuel işçilik olması ve atık ürün olması nedeniyle optimize edilmesi gerekir. Bunun yanında destek yapıların optimize edilmesi parça üzerinde çatlama, kıvrılma, sarkma ve katmanlarda ayrılma gibi sorunların da önüne geçmektedir(Cheng ve ark., 2019; Leuders ve ark., 2013; Olakanmi ve ark., 2015). Bu nedenle eklemeli imalat alanında yapılan çalışmaların bir bölümü bu alanda yoğunlaşmıştır.

Bu kapsamda, Calignano (2014) parçaların üretiminde kullanılan destek yapıların optimizasyonunu yaparak parçanın üretimine etkilerini araştırmıştır. Deney sonucunda destek yapılarının kullanımını azaltarak parça sarkmalarının önüne geçmiş, üretim zamanını ve maliyeti azaltmıştır. Strano ve ark. (2013)parçanın üretiminde destekleri kafes yapılar kullanarak üretebilen yeni bir model önermişlerdir. Bu kapsamda parçanın üretimi için optimal kafes yapı belirlenmiş ve desteklerde %45 e varan malzeme tasarrufu yaptığını vurgulamışlardır. Gao ve ark. (2015) standart bir 3D yazıcıya yeni eksenler ekleyerek parçanın üretiminde destek yapısı kullanmadan üretim yapmayı araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda kullanılan malzeme miktarını azaltmışlar ve aynı zamanda destek yapılar için yeni modeller geliştirmişlerdir. Cheng ve ark. (2019) eklemeli imalatla oluşan artık gerilmeleri azaltmak için destek yapılarına topolojioptimizasyonu yöntemini

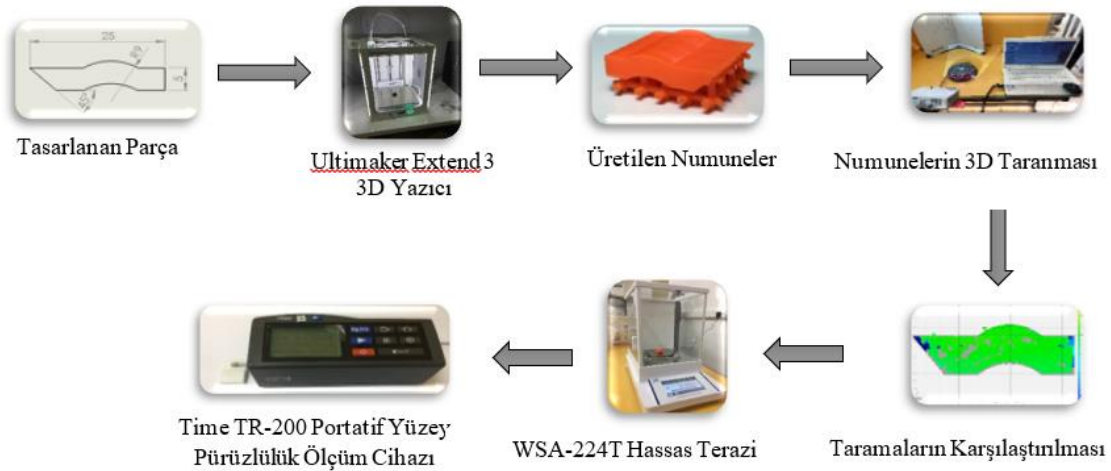
kullanmışlardır. Bu yöntemle ürettikleri parçalarda, çatlakların ve gerilme kaynaklı şekil bozulmalarının azaldığını belirlemişlerdir. Huang ve ark. (2009) STL modellerine dayalı bir destek algoritması geliştirmişler ve bunu standart destek yapıları ile karşılaştırmışlardır. Tasarlanmış destek yapılarının kullanılan malzeme miktarını ve imalat süresini %30 azalttığını tespit etmişlerdir. Yang ve ark. (2003) eklemeli imalatta destek yapılarını en aza indirmek için MOD yöntemini önermişlerdir. Hussein ve ark. (2013) kafes yapılarını destek olarak kullanmışlar ve böylece hem kullanılan malzeme miktarını hem de imalat süresinin azaldığını belirtmişlerdi. Mercelis ve Kruth (2006) eklemeli imalat sırasında eritmenin ardından hızlı bir katılma olması sebebiyle artık gerilmelerin oluştuğunu ve artık gerilmelerin yapı üzerinde çatlama, çarpılma gibi istenmeyen etkilere sebep olduğunu açıklamışlardır. Vaidya ve Anand, (2016) eklemeli imalatta kullanılan destek yapılarının optimizasyonu ile hem kullanılan destek hacmini hem de kullanılan malzeme miktarını azaltmışlardır.

Yapılan literatür çalışmalarının büyük bir bölümünün destek yapılarının optimizasyonu üzerine odaklanıldığı dikkat çekmektedir. Bu çalışmada tasarlanan bir parçanın farklı yönlerde üretilmesinin parçanın geometrik doğruluğuna ve yüzey kalitesine etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Organizasyon Şeması

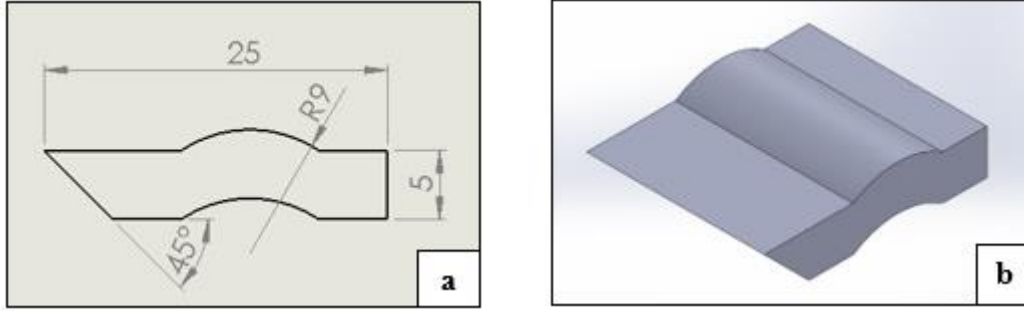
Çalışma kapsamında yapılan adımların özet şeması Şekil 1’de verildi.



Şekil 1. Çalışmanın organizasyon şeması.

2.2. Deney Numunesi Tasarımı

Deneylerde üretilecek numuneler üzerinde destek yapıların etkisini gözlemlemek amacı ile düz, eğri ve açısall yüzeyler içerecek şekilde CAD ortamında tasarım gerçekleştirildi. Bu parçaya ait ölçü ve CAD modeli Şekil 2’de verildi.



Şekil 2. Tasarlanan parçanın; a) geometrik ölçüleri, b) CAD modeli görüntüleri (kalınlık 20 mm).

2.3. Deney Numunelerinin İmalatı

Deneylerde kullanılacak numunelerin üretiminde diğer filamentlere kıyasla daha kolay basılabilir ve daha dayanıklı olduğu için PLA (polilaktik asit) kullanıldı. PLA’nın termal özellikleri Tablo 1’de, mekanik özellikleri ise Tablo 2’de gösterilmiştir.

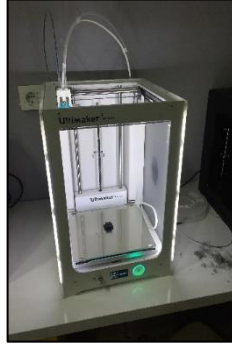
Tablo 1. PLA filamentin termal özellikleri.

Özellik	Değer
Kırılma Sıcaklığı (°C)	60 – 65
Gevşeme Sıcaklığı (°C)	70 – 80
Erime Sıcaklığı (°C)	160 – 190
Basım Sıcaklığı (°C)	190 – 220

Tablo 2. PLA filamentinin mekanik özellikleri.

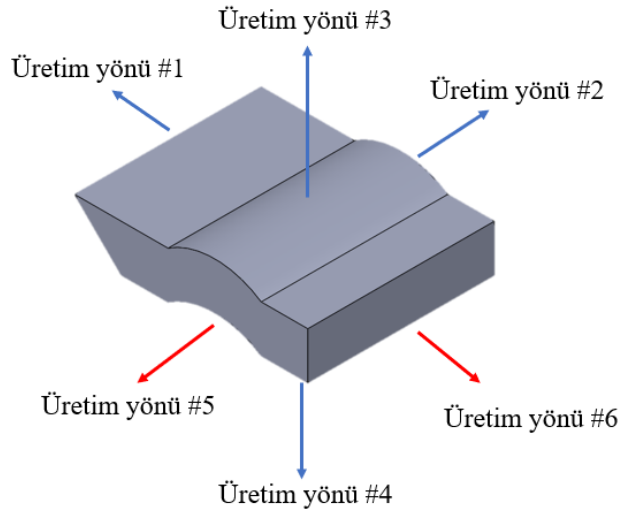
Özellik	Değer
Gerilme Kuvveti (MPa)	65
Çekme Dayanımı (MPa)	97
Çekme Modülü (MPa)	3600

Üretim aşamasında PLA kullanılarak Ultimaker Extend 3 3D yazıcı vasıtasıyla deney numunelerinin üretimi gerçekleştirildi. Bu cihazın görseli Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Ultimaker Extend 3D yazıcı.

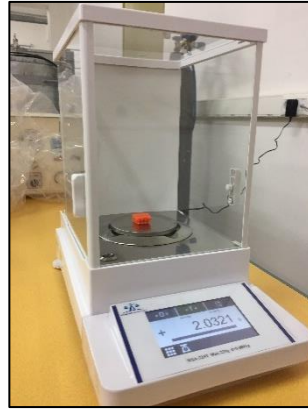
Tasarlanan parça, imalat yönünün gerçek geometri ile nominal geometri arasındaki farka etkisini belirlemek amacıyla, dört farklı yönde üretildi (Şekil 4). Üretim yönü #5 doğrultusu, üretim yönü #2 ile simetri olması nedeniyle o doğrultuda katmanlı biriktirme uygulanmadı. Ayrıca Üretim yönü #6 doğrultusunda en fazla destek yapısına ihtiyaç duyulması ve destek yapısının dengesiz olması nedeniyle bu doğrultuda üretim yapılmadı.



Şekil 4. Parçanın üretiminde katman biriktirme doğrultuları.

2.4. Destek Yapılarının İmalata Etkilerinin Araştırılması

CAD ortamında tasarlanan deney numunesinin 3D yazıcı ile üretilmesi sonrası ağırlık farkı özellikle kütlesele denge ile çalışan sistemler için önemli olması nedeniyle bu çalışmada da ağırlıklar incelendi. Deney numuneleri arasındaki destek yapıların kütle farklılıklarına etkisini belirlemek için WSA-224T hassas terazi kullanılarak 0,0001 hassasiyet ile tartımları gerçekleştirildi (Şekil 5).



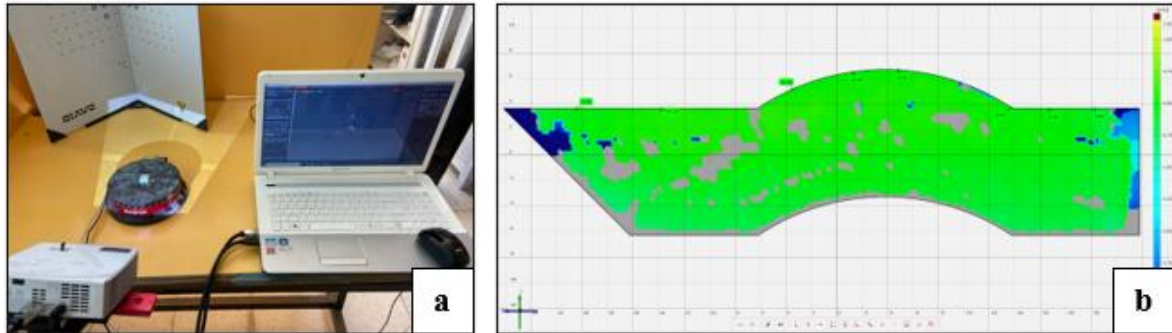
Şekil 5. Üretim sonrası parçaların tartımı.

Yüzey kalitesi temel olarak üretilen parçanın kalitesini gösterdiği için yüzey kalitesinin belirlenmesinde önemlidir. Bu yüzden bu çalışmada Time TR-200 marka Portatif Yüzey Pürüzlülük Ölçüm Cihazı kullanılarak, imalat yönünün yüzey pürüzlülüklerine etkileri ölçüldü (Şekil 6). Ayrıca pürüzlülük ölçümü ile merdiven basamağının etkileri de incelendi.



Şekil 6. Parça üzerinden yüzey pürüzlüğü ölçümü.

Parçaların montajında geometrik ve boyut toleransları önem arz ettiği için destek yapılarının toleransa etkilerini belirlemek amacıyla üretilen parçalar 3D taramacı ile tarandı. Bu işlemin ardından gerçek değer ile nominal değerlerin karşılaştırılması Şekil 7'de gösterildiği gibi yapıldı.

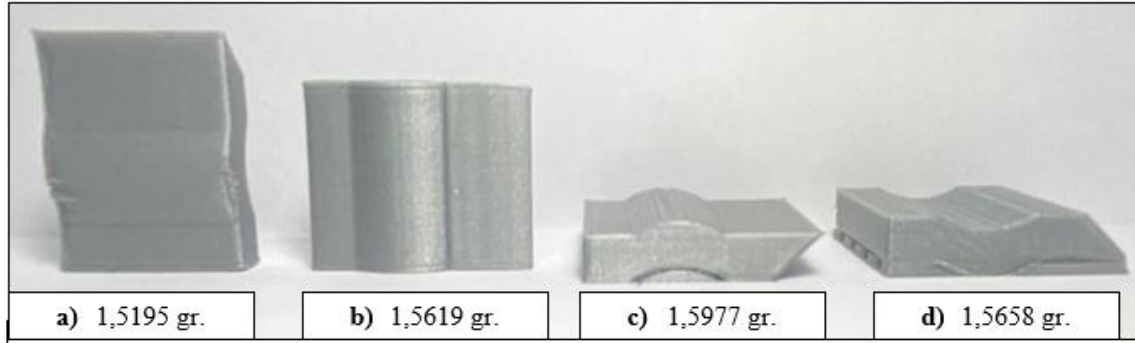


Şekil 7. Geometrik hassasiyet ölçümü; a) üretilen parçanın 3D taranması, b) parçanın CAD çizimi ile karşılaştırılması.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Üretim Yönünün Parça Ağırlığına Etkisi

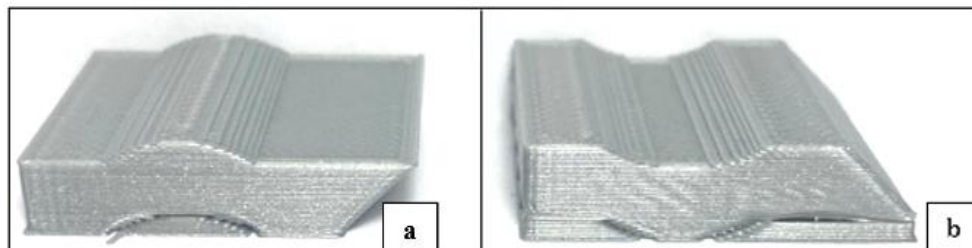
Parça farklı doğrultularda üretildikten sonra hassas terazi ile yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Parçanın farklı doğrultulara göre ağırlıkları (a) Üretim Yönü #1, b) Üretim Yönü #2, c) Üretim Yönü #3, d) Üretim Yönü #4.

Şekil 8'den görüldüğü üzere parça aynı olmasına rağmen üretim yönlerinin değişimi ağırlık üzerinde etkili olmuştur. Buna göre en ağır parça üretim yönü #3 de elde edilmiştir. Bunu sırasıyla üretim yönü #4, üretim yönü #2 ve üretim yönü #1 takip etmiştir. Bu sonuç üretim yönünün ağırlığı %5 oranında etkilediğini göstermektedir.

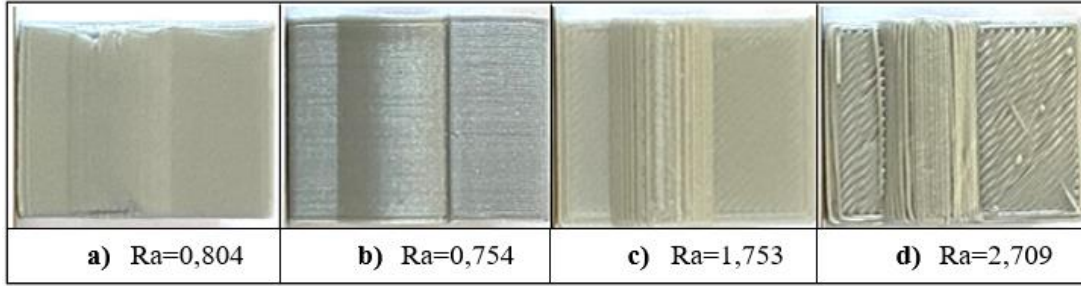
Üretim yönü #3 ün diğerlerine göre ağırlığının fazla çıkması, parçanın üretim yönünde destek yapıları kullanılması ihtiyacıdır. Bu desteklerin temizlenmesi sonrası gerek yüzey kalitesi etkilenmiş gerekse de desteğe ait parçaların kalması ağırlığın artmasına sebebiyet vermiştir. Nitekim buna benzer durum olan üretim yönü #4 yapısında da benzer durum ile karşılaşmıştır. Ancak bu yöntemde kullanılan destek yapısı üretim yönü #3 'e göre daha az olması nedeniyle ağırlığı düşük çıkmıştır (Şekil 9). Ayrıca destek yoğunluğunun artması sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen stres dağılımını etkileyebilmektedir (Patterson ve ark., 2017). Bu durum geometrinin yapısına göre döşeme katmanının önceki katmanlara göre fazla olmasına neden olabilir. Bunun sonucunda da kullanılan malzeme miktarını dolayısıyla ağırlığı etkilemektedir.



Şekil 9. Kullanılan destekler; a) Üretim Yönü #3, b) Üretim Yönü #4.

3.2. Üretim Yönünün Yüzey Kalitesine Etkisi

Farklı üretim yönlerinin yüzey kalitesine etkilerini belirlemek için üretim sonrası numunelerin üst yüzeylerinden ortalama yüzey pürüzlülüğü ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 10 'da görüldüğü üzere parçanın üst görünüşlerinden alınan resimlerde yüzey kalitesi üretim yönlerine göre farklılık göstermiştir. Ayrıca bu bölgelerden alınan yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçlarının ortalaması yine Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları; a) Üretim Yönü #1, b) Üretim Yönü #2, c) Üretim Yönü #3, d) Üretim Yönü #4.

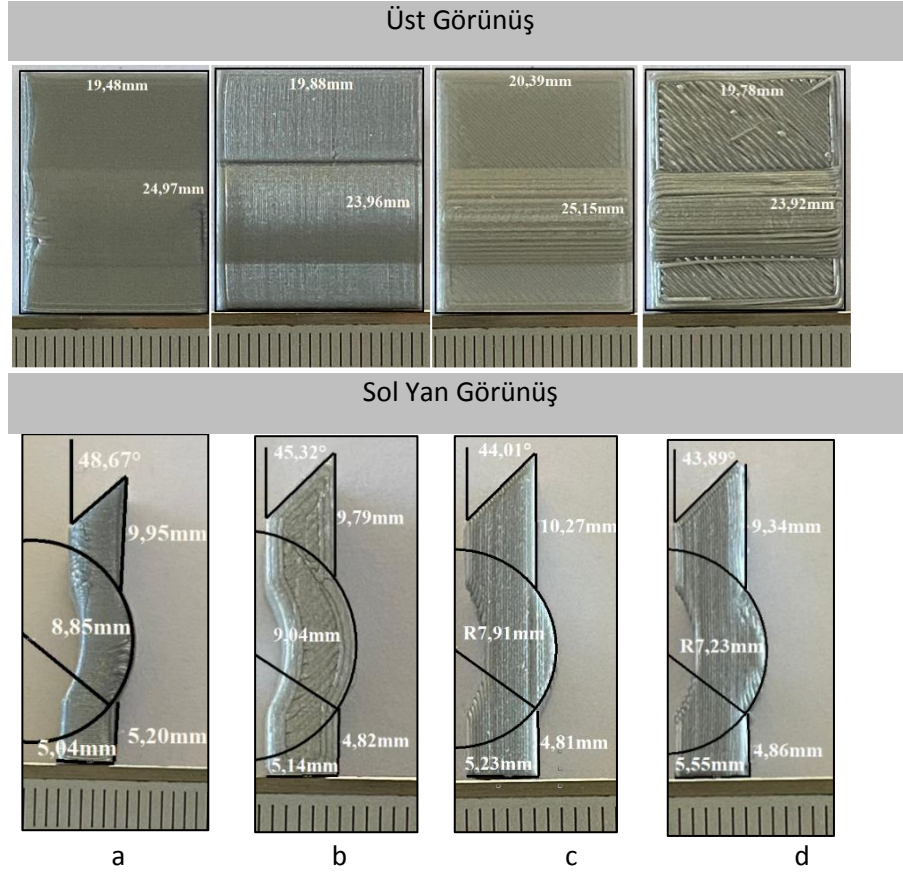
Yüzey kalitelerinin değişmesinin önemli sebebi eklemeli imalatta her katmanın ısıya ve ekstrüzyon süresine bağlı olarak oluşan merdiven basamağı etkisidir. Düz yüzeylerin, eğri yüzeylere göre yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonucu düşük bir sapma ile daha iyi çıkmıştır, ancak önemli bir farkın olmadığı görülmüştür. Destek yapıları kullanılarak üretilen parçaların (üretim yönü #3, #4) yüzey pürüzlülükleri daha yüksek ölçülmüştür. Bunun nedeni destek yapıların parça yapısına göre daha ince yapılardan oluşması sebebiyle, parçanın üretimi esnasında sıcaklığa bağlı termal gerilmeden etkilenmesidir.

Destek yapılar üretildikten sonra üzerine oturtulan ince katman bir sonraki katman serilinceye kadar soğumaya başlayarak çekme yapmakta ve bu durum bir sonraki katmanı etkileyerek eğimli veya sarkan yüzeylerin oluşmasına sebebiyet vermektedir (Di Angelo ve ark., 2020). Oluşan bu yüzeyler bir sonraki katmanında düzgün olarak birleşmesini engelleyip üretilen parçanın en üst katmanına kadar yüzey yapısını değiştirmektedir. Katmanların bu şekilde düzgün birleşmemesi üretilen parçanın en üst seviyesinde yüzey pürüzlülüğünü olumsuz olarak etkilemektedir.

Üretim yönün değişmesi eritilip serilen filamentin soğumasına gerekli zamanın verilmesinin de önemli olduğu görüldü. Serilen katmanın yeteri kadar soğumadan diğer katmanın serilmesi parçadaki sıcaklığı arttırarak ısıl gerilmeleri arttıracak ve bozulmalar daha da artacaktır. Buna bağlı olarak üretim yönü #2 de ısı transfer yüzey alanın fazla olması yüzey kalitesinin daha iyi oluşmasına sebebiyet vermiştir. Nitekim parçanın geometrik şeklinin ve ısının uygulama yönünün gerilmeyi etkilediği belirtilmiştir (Arslan ve Haskul, 2015; Haskul, 2020)

3.3. Destek Yapısının Geometrik Doğruluğa Etkisi

Üretim sonrası yapılan ölçümler sonucu üretim yönünün geometrik doğruluğu etkilediği görüldü. Şekil 11’de üretim yönüne göre üretilen parçaların üst ve sol yan görünüşe göre yapılan ölçüm sonuçlarının değişimi verilmiştir.



Şekil 11 Geometrik doğruluk ölçümleri a) Üretim Yönü #1, b) Üretim Yönü #2, c) Üretim Yönü #3, d) Üretim Yönü #4.

Üst görünüşler değerlendirildiğinde destek kullanılmadan yapılan üretilen, üretim yönü #1, #2 ve #4 nominal ölçünün altında kalmıştır. Üretim yönü #3 ise nominal ölçünün üstünde çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi PLA malzemesinin ısıtılma sonrası büzülmesinden kaynaklanmaktadır. Üretim yönü #1 ve #2 sabit kesit alanında üretim yapılması büzülme payını etkileyerek nominal ölçüden sapmaya neden olmuştur. Üretim yönü #3 de üst görünüşte ideal ölçüye yakın çıkmasının sebebi üretim kesitinin giderek artmasıdır. Bir katman serildikten sonra bir sonraki katman serilinceye kadar, mevcut katmanın soğuma süresinin artması çekme payını azaltmıştır. Nitekim bu durumun tersi olan üretim yönü #4 için kesit alanın giderek azalması nominal ölçüden sapmaya neden olmuştur.

Parçaların sol yan görünüşleri değerlendirildiğinde ise nominal ölçüye en yakın değeri üretim yönü #2 ‘de elde edilmiştir. Bunun en önemli sebebi de eğrilik yönünde parçanın üretilmesi ve eğrilik

yüzeyinin zemin üzerinde katmanları oluşturması parçanın o doğrultudaki çekme payını en aza indirmiştir. Buna en yakın benzer özellik gösteren üretim yönü #2 de nominal ölçüye yaklaşmıştır. Diğer yönlerde ise eğrilik yarıçapının destekler üzerinden üretilmesi nominal ölçüden sapmayı artırmıştır. Uç açısı 45° ve parça kalınlığı 5 mm içinde benzer sonuçları göstermesi, bu durumu desteklemektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Eklemeli imalatta üretim yönünün parça üretiminin bir bileşeni olduğu, buna bağlı olarak ağırlığını, yüzey kalitesini ve geometrik doğruluğu etkilediği görülmüştür. Parça üretiminde desteksiz yapıların yüzey kalitesi destekli yapılara göre daha iyi elde edilmiştir. Parça üretiminde destek yapılarının simetrik denge de olması yüzey kalitesi açısından önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Parçanın ağırlığı da üretim yönünden etkilenmiştir destek yapısının dengesiz olmasının da toplam kütle üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında üretim yönü bir katman serildikten sonra bir sonraki katman serilinceye kadar, mevcut katmanın soğuma süresini etkileyerek PLA malzemesinin çekme payını etkileyerek boyut hassasiyeti üzerinde de etkili olduğu ölçülmüştür.

Sonuç olarak eklemeli imalatta parçanın üretim yönü dengeli katmanlarla üretilmesi parçanın ağırlığı, yüzey kalitesini ve geometrik doğruluğu parametrelerini etkilemektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde FYL-2021-2723 numaralı projedeki desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi BAP birimine teşekkürlerimizi sunarız.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Arslan, E., Haskul, M. (2015). Generalized plane strain solution of a thick-walled cylindrical panel subjected to radial heating. *Acta Mech* 226, 1213–1225. <https://doi.org/10.1007/s00707-014-1248-4>
- Calignano, F. (2014). Design optimization of supports for overhanging structures in aluminum and titanium alloys by selective laser melting. *Materials and Design*, 64, 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.043>
- Cheng, L., Liang, X., Bai, J., Chen, Q., Lemon, J., & To, A. (2019). On utilizing topology optimization to design support structure to prevent residual stress induced build failure in laser powder bed metal additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 27, 290–304. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.03.001>
- di Angelo, L., di Stefano, P., & Guardiani, E. (2020). Search for the optimal build direction in additive manufacturing technologies: A review. In *Journal of Manufacturing and Materials Processing* (Vol. 4, Issue 3). <https://doi.org/10.3390/JMMP4030071>
- Gao, W., Zhang, Y., Nazzetta, D. C., Ramani, K., & Cipra, R. J. (2015). RevoMaker: Enabling multi directional and functionally-embedded 3D printing using a rotational cuboidal platform. *UIST 2015 - Proceedings of the 28th Annual ACM Symposium on User Interface Software and Technology*, 437–
- Haskul, M. (2020). Yielding of functionally graded curved beam subjected to temperature. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.* 26(4): 587-593.
- Hopkinson, N., & Dickens, P. (2003). Analysis of rapid manufacturing - Using layer manufacturing processes for production. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 217(1). <https://doi.org/10.1243/095440603762554596>
- Huang, X., Ye, C., Wu, S., Guo, K., & Mo, J. (2009). Sloping wall structure support generation for fused deposition modeling. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 42(11–12), 1074–1081. <https://doi.org/10.1007/s00170-008-1675-2>
- Hussein, A., Hao, L., Yan, C., Everson, R., & Young, P. (2013). Advanced lattice support structures for metal additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(7), 1019–1026. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.01.020>
- Jiang, J., Xu, X., & Stringer, J. (2018). Support Structures for Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2(4). <https://doi.org/10.3390/jmmp2040064>
- Leuders, S., Thöne, M., Riemer, A., Niendorf, T., Tröster, T., Richard, H. A., & Maier, H. J. (2013). On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance. *International Journal of Fatigue*, 48. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.11.011>
- Mercelis, P., & Kruth, J. P. (2006). Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal*, 12(5), 254–265. <https://doi.org/10.1108/13552540610707013>
- Olakanmi, E. O., Cochrane, R. F., & Dalgarno, K. W. (2015). A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. In *Progress in Materials Science* (Vol. 74). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.03.002>
- Patterson, A. E., Messimer, S. L., & Farrington, P. A. (2017). Overhanging Features and the SLM/DMLS Residual Stresses Problem: Review and Future Research Need. *Technologies*, 5(4). <https://doi.org/10.3390/technologies5020015>
- Strano, G., Hao, L., Everson, R. M., & Evans, K. E. (2013). A new approach to the design and optimisation of support structures in additive manufacturing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 66(9–12), 1247–1254. <https://doi.org/10.1007/s00170-012-4403-x>
- Tatar, N., Tuzlali, M., & Bahçe, E. (2021). Investigation of the Lattice Production of Removable Dental Prostheses with CoCr Alloy Using Additive Manufacturing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(9). <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05972-1>
- Vaidya, R., & Anand, S. (2016). Optimum Support Structure Generation for Additive Manufacturing Using Unit Cell Structures and Support Removal Constraint. *Procedia Manufacturing*, 5, 1043–1059. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.08.072>
- Yang, Y., Fuh, J. Y. H., Loh, H. T., & Wong, Y. S. (2003). Multi-Orientational Deposition to Minimize Support in the Layered Manufacturing Process. In *Journal of Manufacturing Systems* h m (Vol. 22, Issue 2).

Theoretical Analysis of New Propeller Type Turbulator Design in Parallel Flow Double Tube Heat Exchanger

Nesrin ADIGUZEL^{1*}, Adem GUNDUZ²

Abstract

In this study, the usage purposes of turbulators are mentioned. The advantages and disadvantages of two different turbulator models are examined. In addition, the working principle of the turbulator was examined to create the analysis conditions. Parts used in turbulators and their alternatives are introduced. The necessary engineering calculations for the analysis were made, the flow analysis to be applied to the turbulator was made and the results were interpreted. Flow simulation, one of the simulation plug-ins containing the SolidWorks commercial program, was used in the analysis. Also turbulator analysis; it was made to determine fluid pressure, fluid velocity, fluid temperature, turbulent energy, turbulent viscosity. The heat exchanger is approximately 1000 mm long. For the turbulators, copper material was chosen as its thermal conductivity is better than aluminum. In the study conducted with two types of turbulators; numerical simulation results were calculated as 4,771 Mpa, 20,15 °C, 211,168 J/kg, 14,81 Pa.s for the spring turbulator, while these values were calculated as 7,811 Mpa, 20,32 °C, 165,518 J/kg, 18,62 Pa.s for the propeller turbulator. In addition, it has been observed that the fluid velocities are 61.5 m/s for the spring turbulator and about 75 m/s for the propeller turbulator. Due to the continuous increase in turbulent energy and turbulent viscosity over time, it has been recommended to use a finned turbulator instead of a spring tube. When all these results are examined, it will open new ideas and fields of study to further improve the overall thermal-aerodynamic performance of turbulators. In this study, a design that will be an alternative to turbulator designs has been realized.

Keywords: Turbulator, Turbulence, Heat Exchanger, Fluid Analysis.

Paralel Akışlı Çift Borulu Isı Eşanjöründe Yeni Pervaneli Türbülötör Tasarımının Teorik Analizi

Öz

Bu çalışmada türbülötörlerin kullanım amaçlarından bahsedilmiştir. İki farklı türbülötör modelinin avantaj ve dezavantajları incelenmiştir. Ayrıca analiz koşullarını oluşturmak için türbülötörün çalışma prensibi incelenmiştir. Türbülötörlerde kullanılan parçalar ve alternatifleri tanıtılmıştır. Analiz için gerekli mühendislik hesapları yapılmış, türbülötöre uygulanacak akış analizi yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Analizde SolidWorks ticari programını içeren simülasyon eklentilerinden biri olan akış simülasyonu kullanılmıştır. Ayrıca türbülötör analizi; akışkan basıncını, akışkan hızını, akışkan sıcaklığını, türbülans enerjisini, türbülans viskozitesini belirlemek için yapılmıştır. Isı eşanjörü yaklaşık 1000 mm uzunluğundadır. Türbülötörler için, termal iletkenliği alüminyumdan daha iyi olduğu için bakır malzeme seçilmiştir. İki tip türbülötör ile yapılan çalışmada; sayısal simülasyon sonuçları yaylı türbülötör için 4,771 Mpa, 20,15 °C, 211,168 J/kg, 14,81 Pa.s iken, pervaneli türbülötör için bu değerler 7,811 Mpa, 20,32 °C, 165,518 J/kg, 18,62 Pa.s olarak hesaplanmıştır. Ayrıca akışkan hızlarının yaylı türbülötör için 61,5 m/s, pervaneli türbülötör için yaklaşık 75 m/s olduğu gözlemlenmiştir. Zaman içinde türbülans enerjisi ve türbülans viskozitesindeki sürekli artış nedeniyle, yaylı boru yerine kanatlı türbülötör kullanılması tavsiye edilmiştir. Tüm bu sonuçlar incelendiğinde, türbülötörlerin genel termal-aerodinamik performansını daha da iyileştirmek için yeni fikirler ve çalışma alanları açacaktır. Bu çalışmada türbülötör tasarımlarına alternatif olacak bir tasarım gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Türbülötör, Türbülans, Isı Eşanjörü, Akış Analizi

¹Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, TURKEY, nesrin.adiguzel@atauni.edu.tr

²Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, TURKEY, engineer0125@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0001-7610-2757>

²<https://orcid.org/0000-0002-3319-0029>

1. Introduction

Today, due to the rapid consumption of energy sources, it is important to save on the use of depletable energy while searching for different energy sources and increasing the use of infinite energy sources. While the search for different energy sources continues, there are various methods of saving energy resources and energy efficiency used today. One of these methods is turbulators. In order to increase the formation of turbulence and improve heat transfer, the elements put in the pipe are turbulators. In addition, it has a very important role in saving the energy resources used today.

In one study, the nozzle was used as a turbulator and experiments were carried out. Experimental results show that the heat transfer efficiency increased by 270% (Promvong et al., 2006).

Conical spring turbulators for heat transfer and pressure loss were investigated in the range of 10,000-34,000 Reynolds at 30, 45 and 60 degree angles. Based on the data, heat transfer, pressure loss and exergy analysis were performed. The best results are 30 degrees, 45 degrees and 60 degrees, respectively. The pressure loss increased with the increase of heat transfer. (Karakaya and Durmus 2013).

Guo investigated the two-phase flow characteristics, density change and pressure drop during heat transfer in the pipe in their experimental and theoretical study. It has been found that the pressure drop is directly proportional to the increase in thermal power and is higher in the long heat transfer line than in the short heat transfer line. The increase in pressure drop was at smaller inclination angle and it was observed that the steam quality was lower (Guo et al., 2014).

According to Yeşilyurt, in their experimental study, the effects of conical coiled elements consisting of different spring steps as an in-pipe heat transfer improvement element in a two-phase flow system with constant pressure at constant pressure, constant inlet and forced convection boiling in a horizontal straight pipe, temperature, constant thermal power and output limiting. conditions were examined. As a result, with the increase of the minimum point thermal power, the characteristic curve shifted to the right, but it was observed that the pressure drop increased in direct proportion to the thermal power at the given mass flow rate. The system with the highest and lowest pressure drop was determined for four different experimental studies carried out in the two-phase region (Yesilyurt 2015).

In another study, the effect of continuous helical geometry turbulent on flow and heat transfer in air-to-water double-pipe heat exchanger was experimentally examined. Experimental analysis was performed for different values such as open area ratio (0-0,0625), Reynolds number (6,000-12,000) and pitch ratio (1,83-5,83). According to experimental data, Nusselt number, friction factor and correlations for thermal performance are presented as functions of variable parameters. The results

show that the friction factor and Nusselt number decreased with the increase in open space ratio and inclination (Ganji et al., 2016).

The two-phase (liquid and gas) flow distribution in the head of a plate heat exchanger was investigated experimentally. In this study, small mass fractions of the liquid phase are taken into account in the liquefaction process of natural gas. The liquid and gas flow rate was measured using optical methods such as PIV / PTV / LIF. The flow distribution of liquid and gas flows was quantified and discussed. The problem of installing a porous baffle or modifying the inlet nozzle configuration was investigated. The results showed that an impeller containing a diffuser, eddy-generating liquid and gas phases increased the distribution of liquid flow (Xin-Cheng Tu et al., 2018).

Steel examined the effects of turbulators on heat transfer numerically on hermetic water heaters with fluent program. First, examinations were carried out without the use of turbulators, after which four turbulators were added in the form of ellipses and accordingly, examinations were carried out. As a result of the analyses, although the yield was not high, increases were seen (Steel et al., 2019).

In a study focusing on turbulent flow in a heat exchanger with a new type of vane turbulator, Reynolds number values were between 5,000 and 20,000 and elevation ratios between 0.6 and ∞ . The new type of blade turbulators have a square length. In addition, it is aimed to eliminate the awake eddies in the middle with the existing wing-shaped turbulators. (Chen et al., 2020).

In this study, the effect of helix angle and pitch ratio of helical surface disc turbulators on the thermal performance of the double tube heat exchanger is discussed. The tests were performed with air as the working fluid for different step rates, multiple helix angles, and various Reynolds numbers. Water and air were allowed to flow through the inner tube and the ring, respectively. In all cases, it is seen that the thermal strengthening factor is higher than the unit value. The smallest pitch rate and highest helix angle gave the highest thermo-hydraulic performance with 1.39 per $Re = 3,500$. Correlations for various parameters were developed (Yadav et al., 2020).

In a master's study, the effects of ring steps as in-pipe heat transfer improvement element in a forced convection boiling two-phase flow system in a horizontal straight pipe under constant pressure constant inlet temperature, constant thermal power and output restrictive conditions were investigated. As a result, with the increase of the minimum point thermal power, the characteristic curve shifted to the right, however, it was observed that the pressure drop increased in direct proportion to the thermal power at a given mass flow rate (Göçücü, 2020).

In another study, numerical simulation was performed on a double-pipe heat exchanger. Effects of conical and fusiform turbulators have been reported. 21 configurations are simulated, including conical and fusiform turbulator. Heat transport and turbulent flow models are shown. The maximum convective heat coefficient is obtained for the circular inner pipe. Optimum k configuration for 12 mm fusiform turbulators has been achieved (Xiong et al., 2021).

2. Materials and Methods

This section consists of two stages. In the first stage, general equations are given to calculate the heat transfer in the heat exchanger. In the second stage, the geometry of the turbulent to be used in the heat exchanger is explained.

The momentum differential equation of the mass in the boundary layer, continuity and energy conservation equations can be solved and the heat transmission generated in the heat exchanger can be calculated. Another name given to these equations is borderline equality. The boundary conditions of the current boundary layer equations should be adjusted according to the problem. Units that are resistant to analysis of conservation equations are units such as mass, energy and momentum. The temperature distribution of the solid area inside the heat exchanger can be solved by a three-dimensional heat conduction equation. The continuity, momentum and energy equations of uncompressed flow are given below (Baysal, 2009).

2.1. Energy Conservation

The three-dimensional energy equation for a cylindrical geometry can be written as follows.

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \mu q \quad (1)$$

2.2. Continuity Equation

The other name of this equation can also be called the preservation of mass. In the region where there is a three-dimensional fluid, the equality that will occur if the law of mass protection is referenced according to the control volume element is continuity equality. The speed components of the fluid r , θ , z can be expressed in u_r , u_θ , u_z format and as given in Equation 3.2. (Cengel and et al., 2008).

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(u_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(u_z)}{\partial z} \quad (2)$$

2.3. General Description of the Geometric Model

In heat exchangers with turbulators, heat transfer is increased by increasing the heat transfer coefficient instead of increasing the surface area. The thickness of the thermal boundary layer that appears between the inner surface of the pipe and the fluid is important for the heat transfer coefficient. Since the layer thickness in laminary flow is thicker than in turbulent flow, heat transfer efficiency is higher in turbulent flow. Turbulent emulators in turbulent flow are used to further reduce the thickness of the laminary boundary layer near the thin surface. Using turbulators, the flow lines that appear in the pipeline will be deformed and can be improved by passive methods. Using turbulent, fluid can be affected, such as the breakage of the boundary layer of the fluid, and the fact that the fluid is a physical object brings additional turbulence to the environment in which the fluid is located, and secondary flow occurs in the environment. The liquid flows and the difference between the wing slope and the wing angle of the turbulent and the expansion of the liquid flow distance are ensured.

In the analyses to be carried out, comparisons of two different types of geometry turbulators were made. In the analysis to be carried out, the material of the wall is copper in order to increase the heat transfer of the wall. The inner diameter of the wall is 60 mm and the outer diameter is 62 mm. The thickness of the meat is 1 mm. The total length of the heat exchanger is 1000 mm. Since the internal diameter of the heat exchanger is 30 mm, the material of turbulators for different steps that can be positioned in this heat exchanger is also preferred as copper. This copper turbulator is placed inside the heat exchanger for each analysis stage.

The outer diameter of the spring turbulent is 54 mm and the inner diameter is 45 mm. The length of the turbulent is selected as 900 mm. Meat thickness is 1 mm. The spring turbulent is drawn in the Solidworks commercial drawing program (Figure 1).

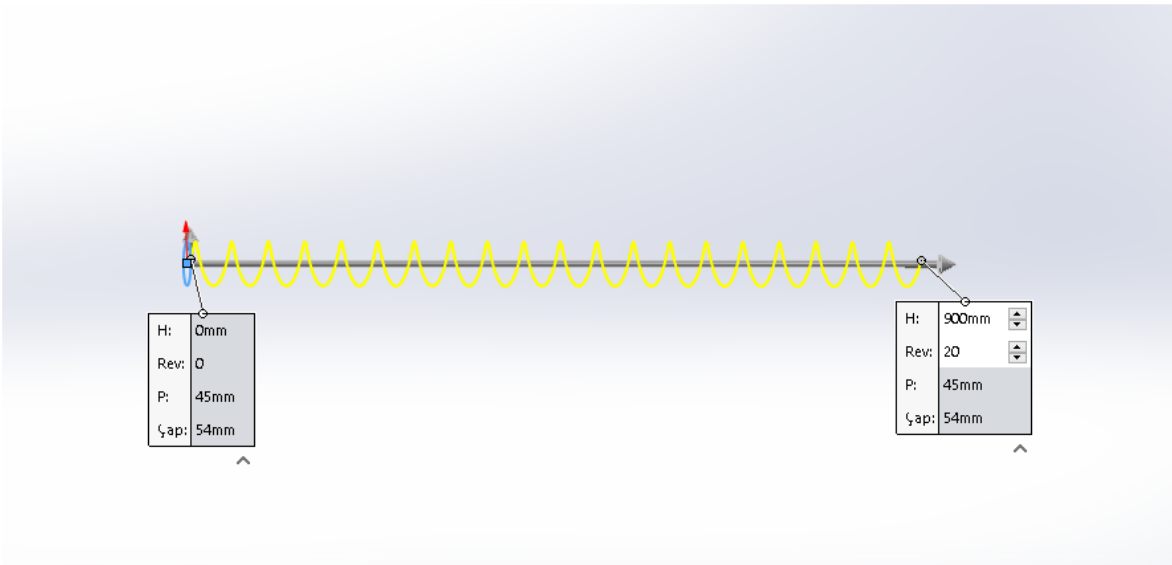


Figure 1. Mathematical model of the turbulent to be used in the analysis

Physical properties of the first turbulent heat exchanger to be created in Table 1 is provided.

Table 1. Heat exchanger physical properties

Parameter	Dimension
Length of heat exchanger (L)	1000 mm
Pipe inner diameter (d)	60 mm
Pipe outer diameter (D)	62 mm
Pipe meat thickness (t)	1 mm
Turbulator length (L)	900 mm
Turbulator spring outer diameter(D)	54 mm
Turbulator spring inner diameter (d)	45 mm
Turbulator meat thickness (s)	1 mm
Arc revolutions (n)	20

The model of the spring turbulator to be used in the analysis is given in Figure 2.

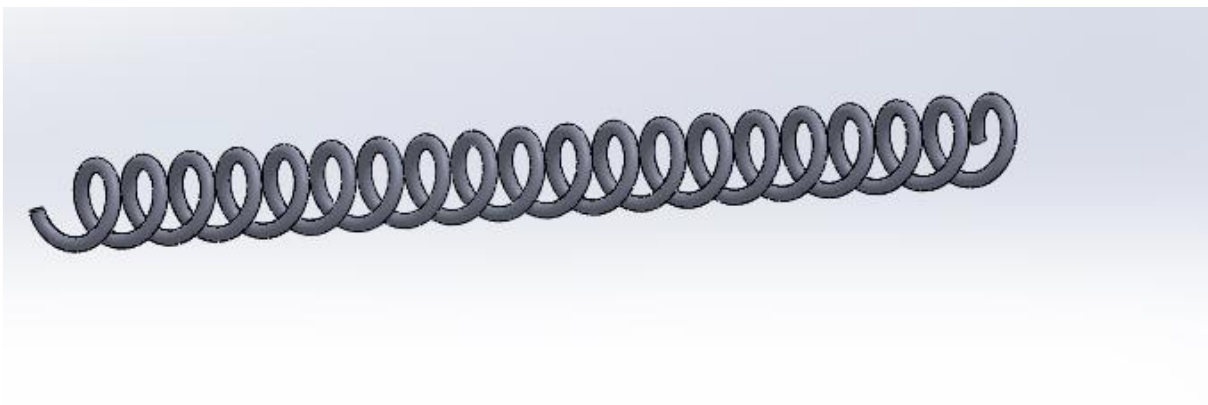


Figure 2. Spring turbulator to be used in analysis

The physical properties of the other turbulent to be made are given in Table 2. In this turbulator, the general mode is manually drawn on the Solidworks commercial program. Since the propeller type turbulator drawing is considered, a normal pipe is drawn primarily to the drawing. This will be the main part of the turbulator. The total length of this pipe is 900 mm. The diameter of the pipe was selected as and a solid model was created. The following illustrated solid model created in Figure 3 is shown.

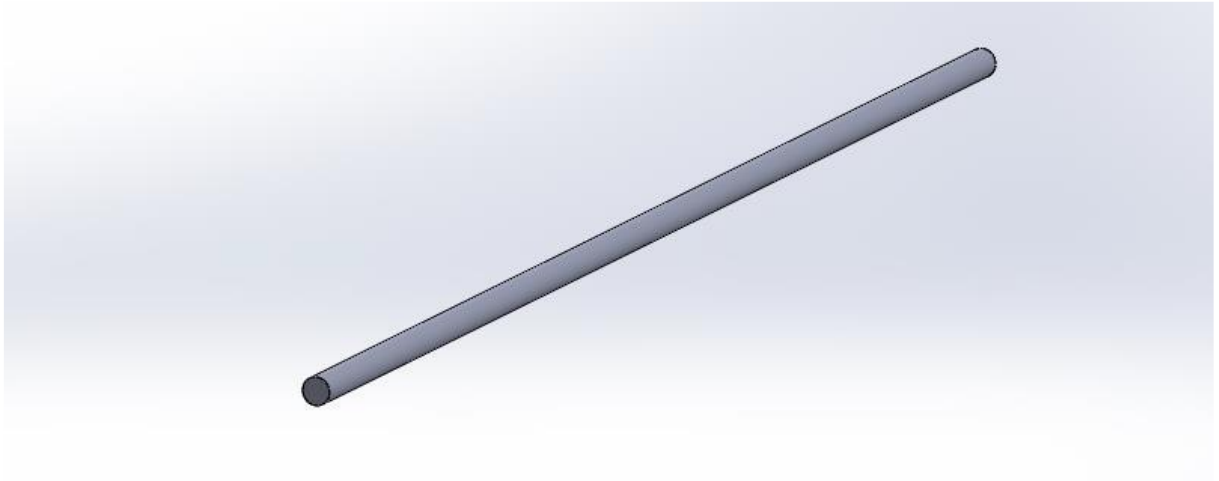


Figure 3. Pipe part of the turbulator

After the pipe part is drawn, the propeller model is drawn. In the propeller model, the inner pipe diameter is 8 mm and the outer pipe diameter is 16 mm. The meat thickness of the main part of the propeller is preferred as 5 mm. The total length of length was approximately 64 mm. The angle between the two propellers is 60 degrees. A total of 6 protrusions have been created. The solid model of the propeller is shown in Figure 4.

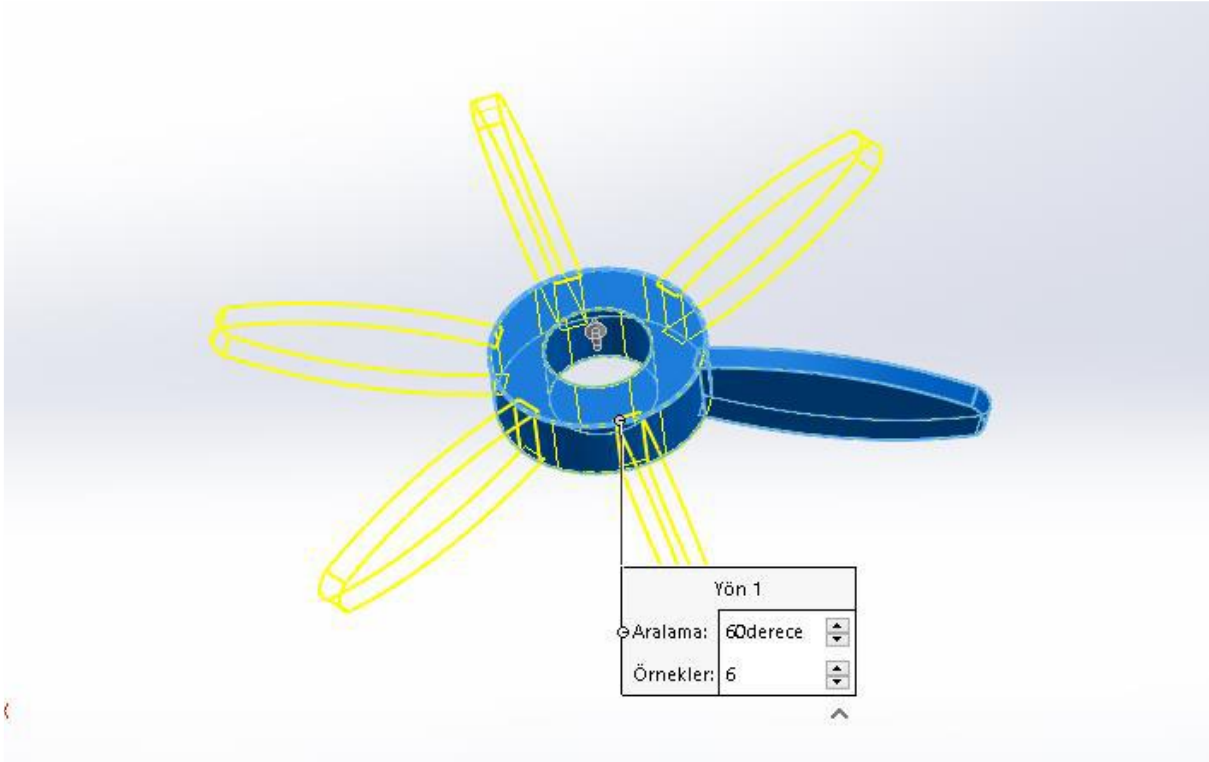


Figure 4. Propeller solid model

As the last part, the installation of the pipe and propeller was carried out. These transactions were carried out in solidworks commercial program. The solid model of the second type of turbulent is shown in Figure 5.

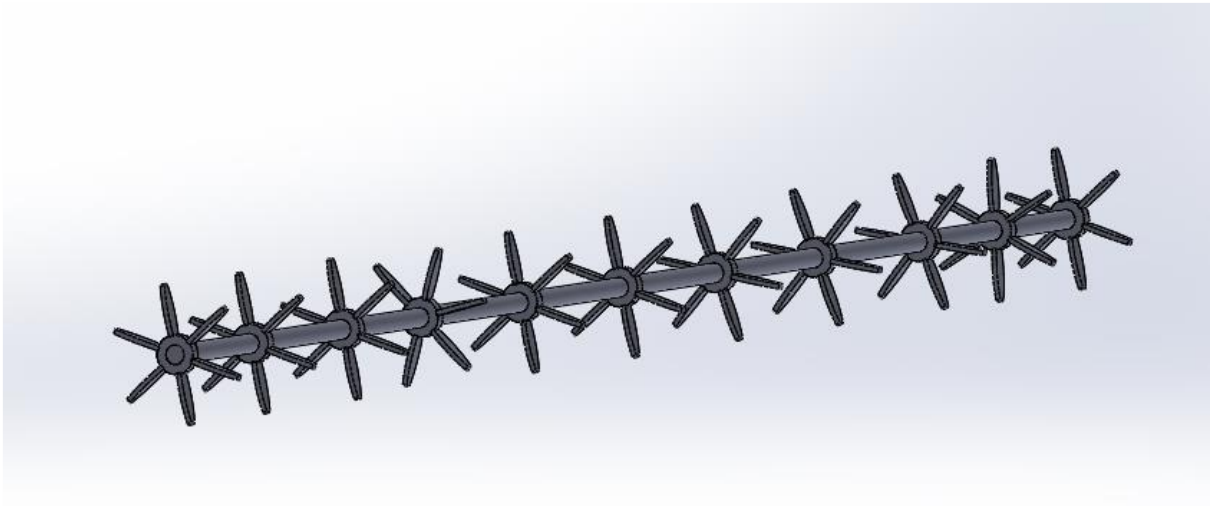


Figure 5. Solid model of propeller type turbulator

The physical properties of the propeller type turbulator are shown in Table 2.

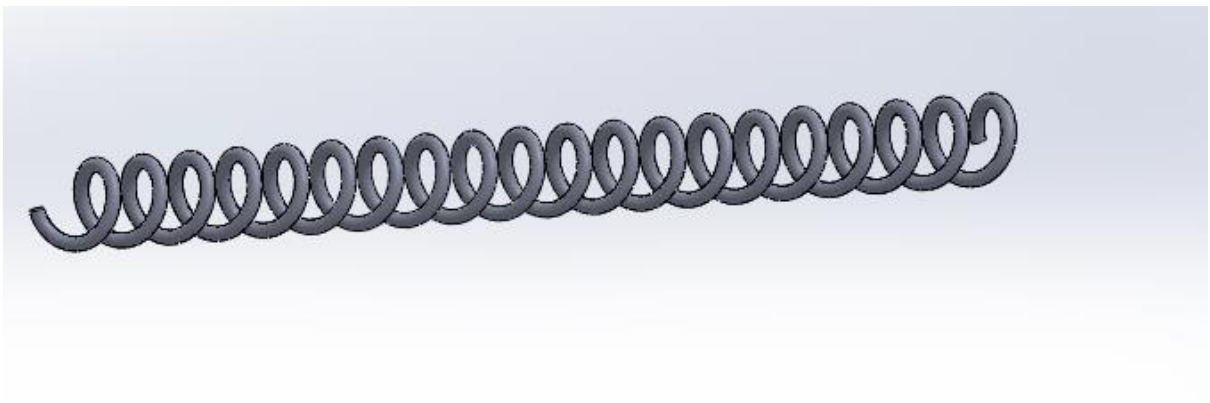
Table 2. Physical parameters of the propeller type turbulator

Parameter	Dimension
Heat exchanger length	1000 mm
Turbulator length	900 mm
Pipe inner diameter	8 mm
Pipe outer diameter	16 mm
Total length of propeller	64 mm
Angle between the propeller	60 degrees
Pipe meat thickness	5 mm
Propeller meat thickness	2 mm

In the next section, comparisons of these two turbulators will be made. In this turbulator, as in the spring turbulator, copper pipe in the heat exchanger and the material to be used in the turbulent will be preferred as steel.

3. Findings and Discussion

In this section, 3D models of two turbulators are made in solidworks from certain parameters. The models were then examined and analyzed in the flow simulation. Water was used as a fluid and analyzed in a specific speed data. The 3D model of turbulators is given in Figure 6 and Figure 7.

**Figure 6.** 3D model of the classic spring turbulator to be used in analysis

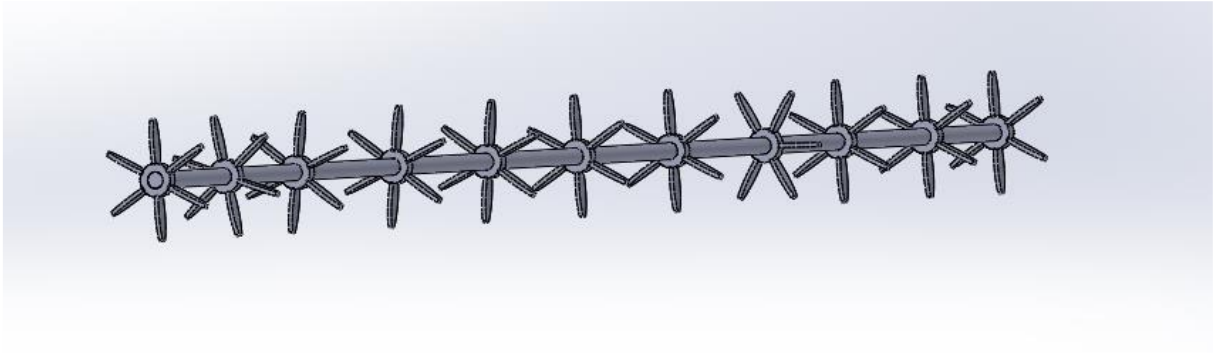


Figure 7. 3D model of propeller type turbulator to be used in analysis

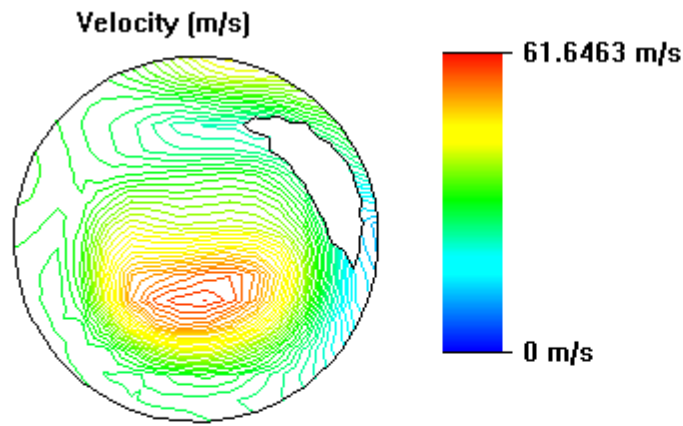
Comparisons of these two types of turbulent, pressure, temperature, turbulence length, turbulence energy, fluid speed, etc. will be compared individually. This counter-heating will be done through the flow-simulation plug-in tool located in solid works commercial program.

First, a speed was determined for flow analysis and two turbulators were compared at the same speeds. Before the analysis of the turbulators, the installation process was carried out on 1000 mm pipe, which is considered as a heat exchanger. The border conditions are given in Table 3.

Table 3. Boundary requirements of turbulators

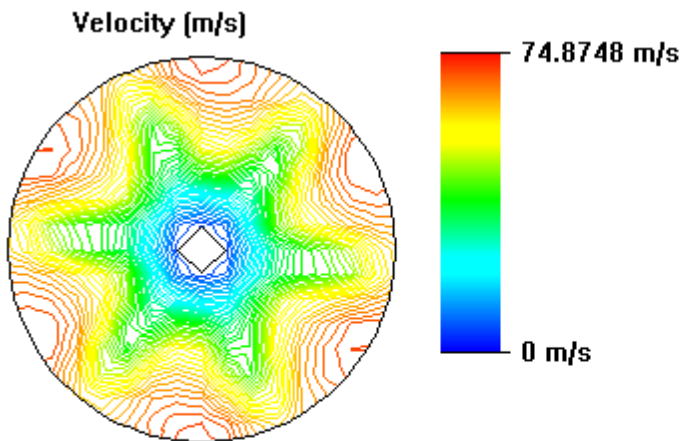
Turbulator material	copper
Heat production rate	20
Heat transfer coefficient	25 W/m ² K
Number of Reynolds	10,000
Starting solid temperature	20 °C
External liquid temperature	25 °C

After the boundary requirements and acceptances are made, a speed is determined to perform flow analysis. An input flow rate of 25 m/s was determined and pressure and other parameters were found as output parameters for the heat exchanger. First, the velocity analysis in the heat exchanger is compared (Figure 8 and Figure 9).



Min = 0 m/s Max = 61.6463 m/s
Iteration = 233

Figure 8. Spring turbulator speed change



Min = 0 m/s Max = 74.8748 m/s
Iteration = 212

Figure 9. Propeller turbulator speed change

When we compared the two turbulators in the speed analysis, it was observed that the spring turbulent reached a maximum speed of approximately 61,5 m/s. In the propeller turbulator, the speed reached a speed of approximately 75 m/s. The maximum speed of these two turbulators varies from the different geometries. Due to the geometry of the spring turbulator, the speed occurs in the middle of the maximum, while the maximum speed in the propeller turbulent occurs in the edges. In the propeller turbulator, it was observed that the speed was also high in the intermediate parts of the fins. Graphical representation of the velocity changes of the spring and propeller turbulators over time are given in Figure 10 and Figure 11. The maximum velocity variation was greater in the propeller turbulator.

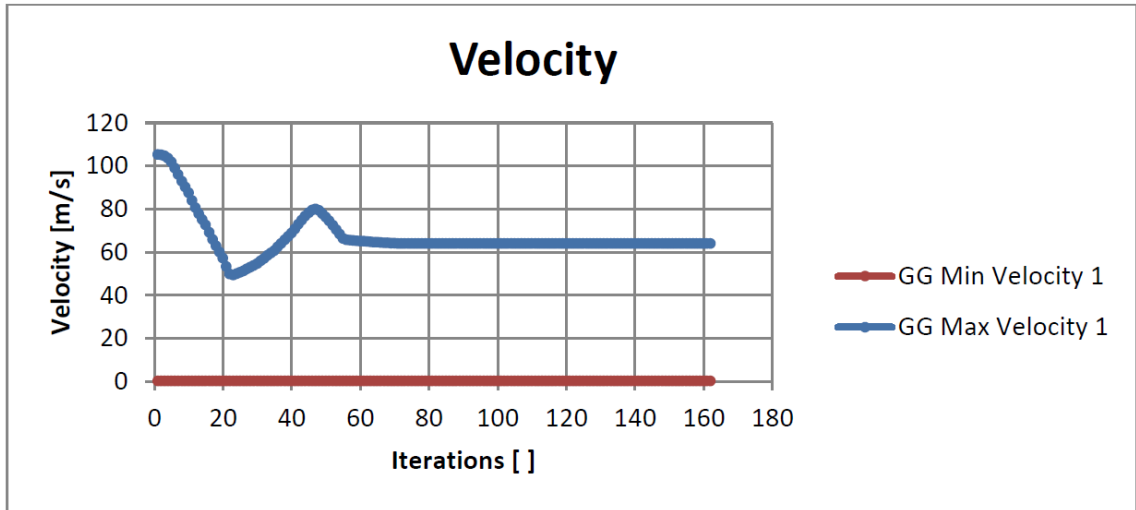


Figure 10. Graphical representation of the speed change of the spring turbulator over time

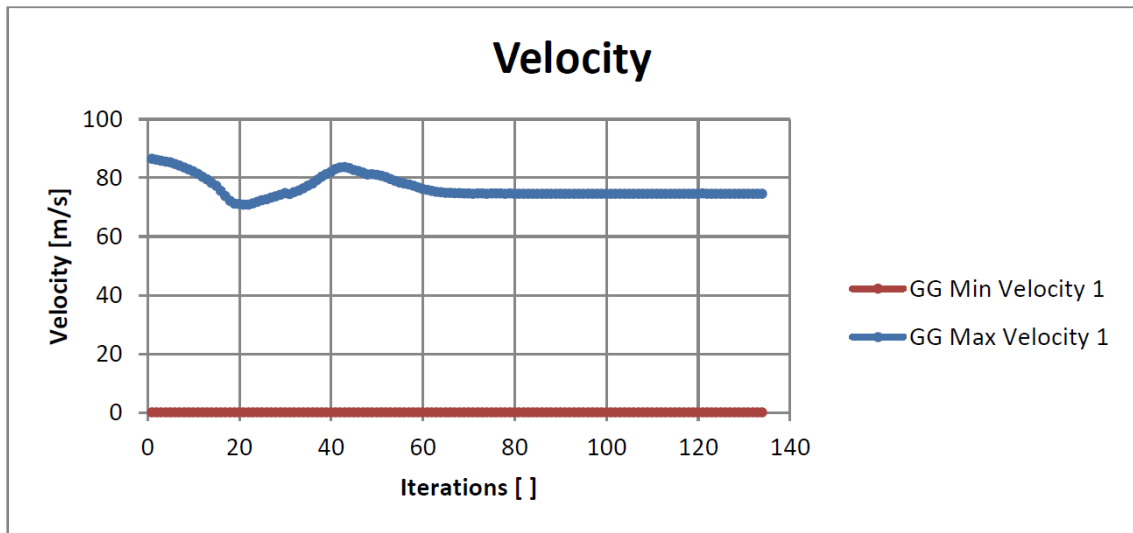


Figure 11. Graphical representation of the speed change of the propeller turbulator over time

After the speed analysis is realized, the analysis of the pressure change is given in Figure 12 and Figure 13.

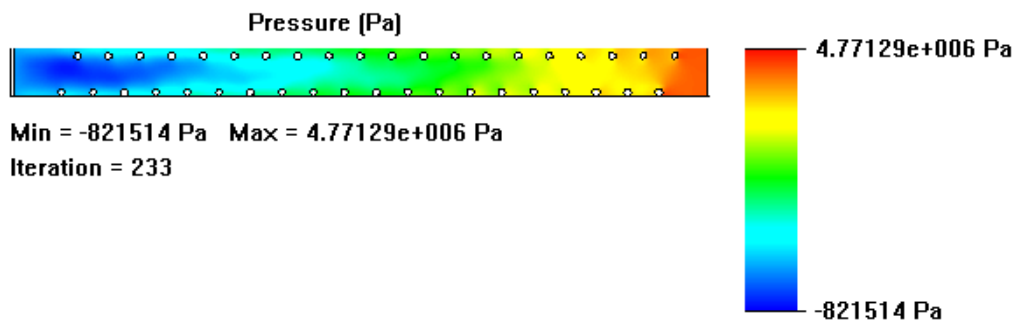


Figure 12. Spring turbulator pressure change

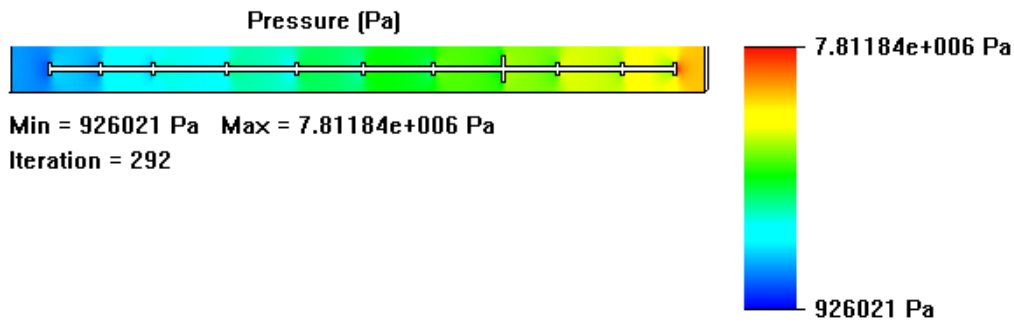


Figure 13. Propeller turbulator pressure change

If the two turbulators are compared; The pressure of the propeller turbulator is approximately 7,8 MPa. The pressure change of the spring turbulator is approximately 4,8 MPa. Similarities occurred in the parts of the two turbulators where the pressure was the most and the least. Pressure change of propeller and of spring turbulators over time are given in Figure 14 and Figure 15. Pressure variation remained the same in spring and propeller types.

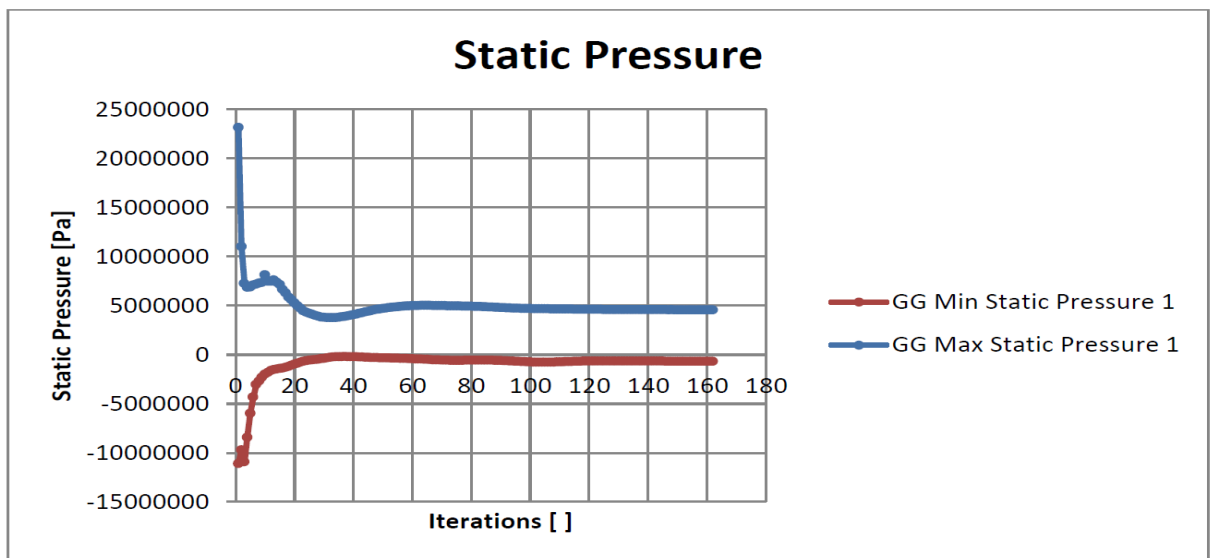


Figure 14. Spring turbulator pressure change over time

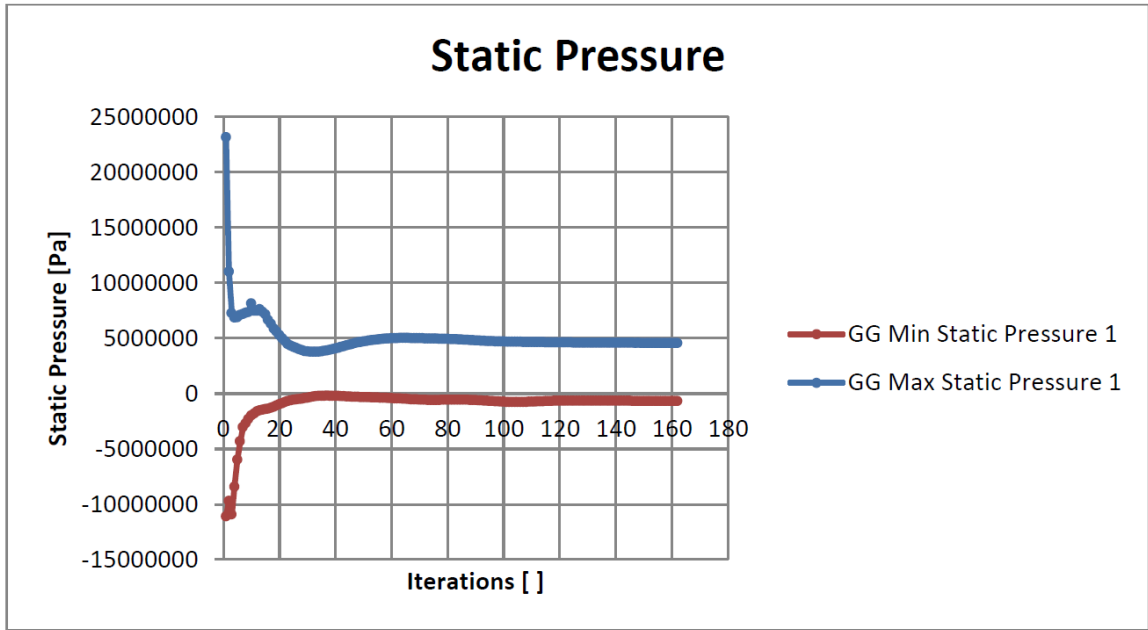
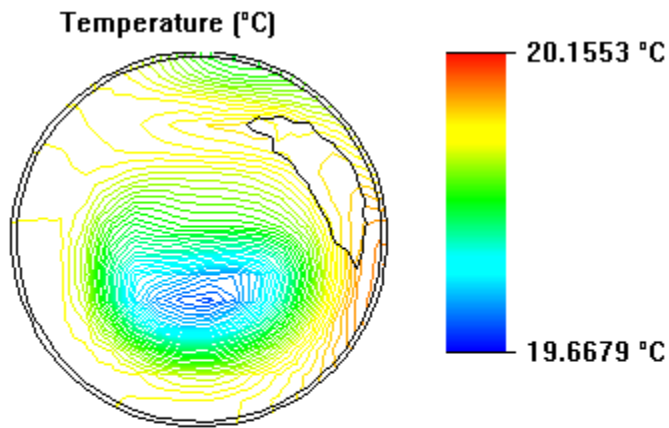


Figure 15. Pressure change of propeller turbulator over time

After pressure analysis, temperature change analyses are given (Figure 16 and Figure 17).



Min = 19.6679 °C Max = 20.1553 °C
Iteration = 233

Figure 16. Spring turbulator temperature change analysis

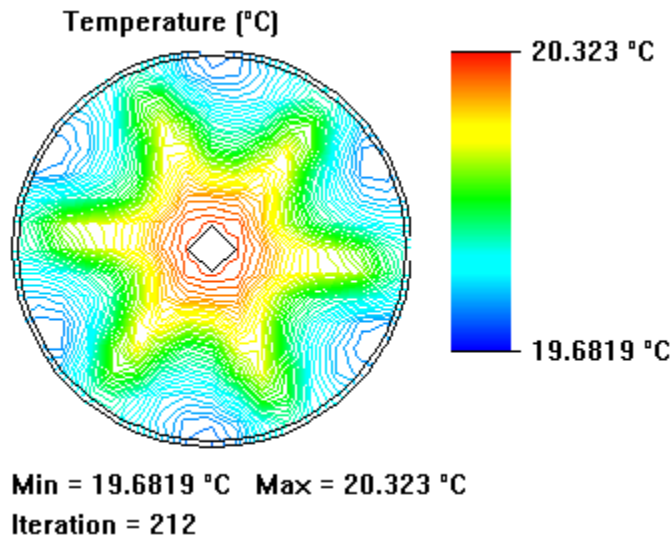


Figure 17. Propeller turbulator temperature change analysis

Temperature values were observed to be close to each other in the two turbulators. However, changes have been observed where the temperature is maximum. In the propeller turbulator, the temperature was seen to be the highest in the middle part and the temperature decreased as we went to the outer edges. In spring turbulator, the opposite is determined. Temperature change of propeller and of spring turbulators over time are given in Figure 18 and Figure 19. The temperature variation is greater in the propeller turbulator.

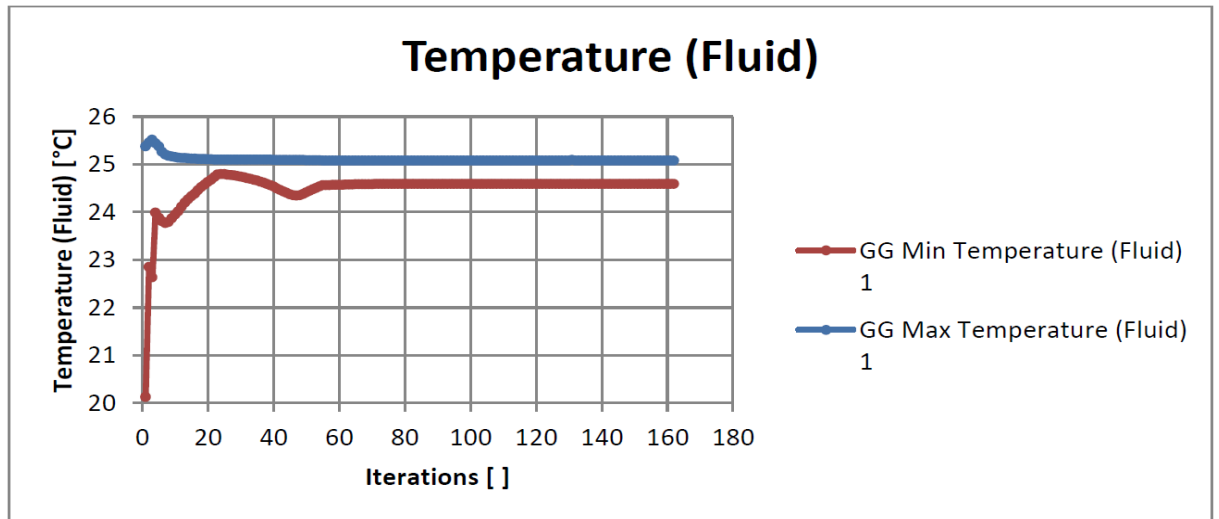


Figure 18. Spring turbulator temperature change over time

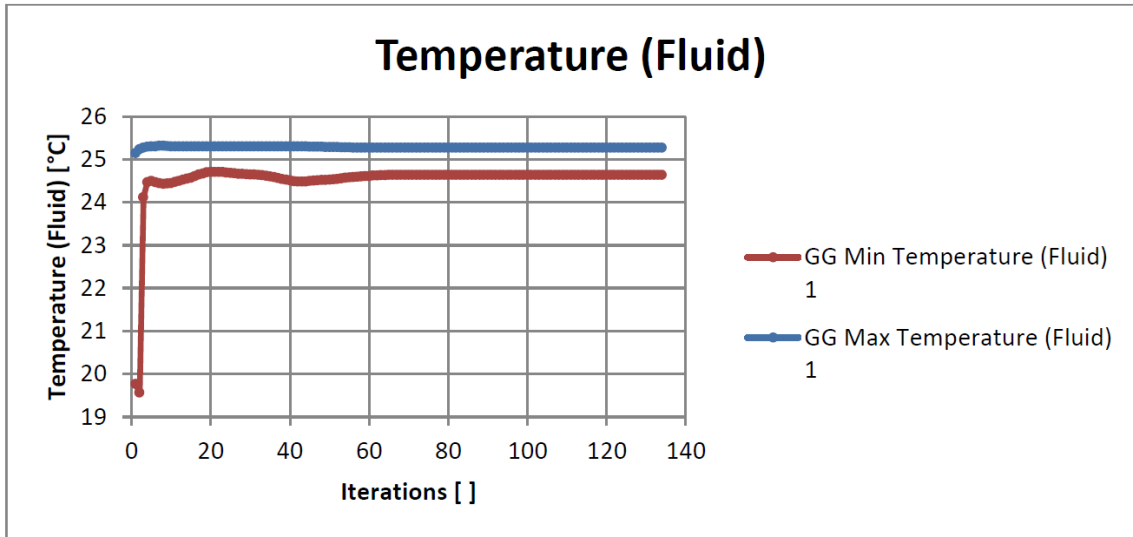


Figure 19. Propeller turbulator temperature change over time

After the temperature, turbulator energy change was examined (Figure 20 and Figure 21).

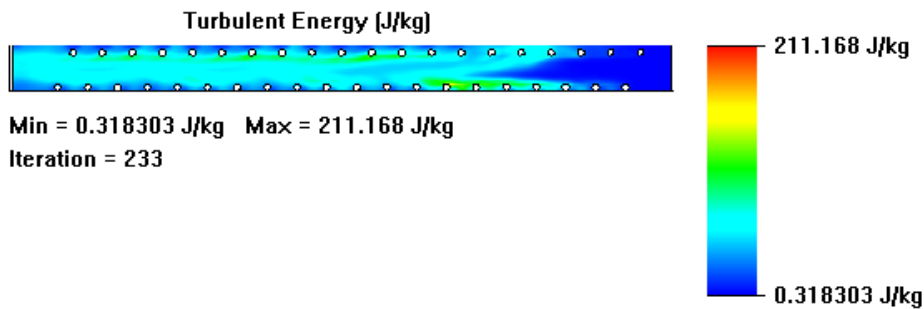


Figure 20. Spring turbulator turbulence energy change

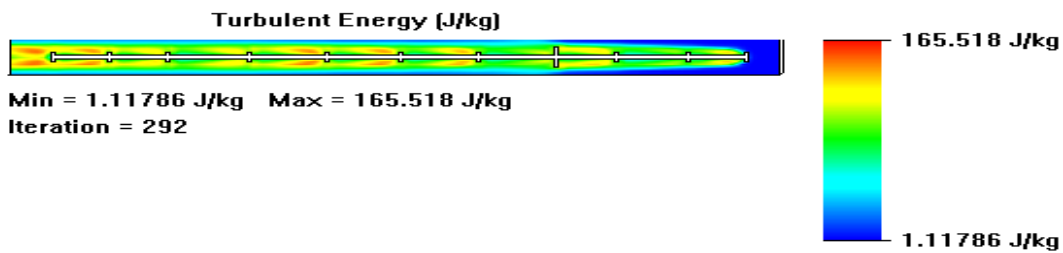


Figure 21. Propeller turbulator turbulence energy exchange

Turbulence in the spring turbulator in energy has been observed to have a higher energy density. It was observed that the spring turbulent was approximately 211 J/kg. In propeller turbulator, it is approximately 165,5 J/kg. Turbulence energy change of propeller and of spring turbulators are given in Figure 22 and Figure 23. Turbulent energy change is higher in propeller turbulator.

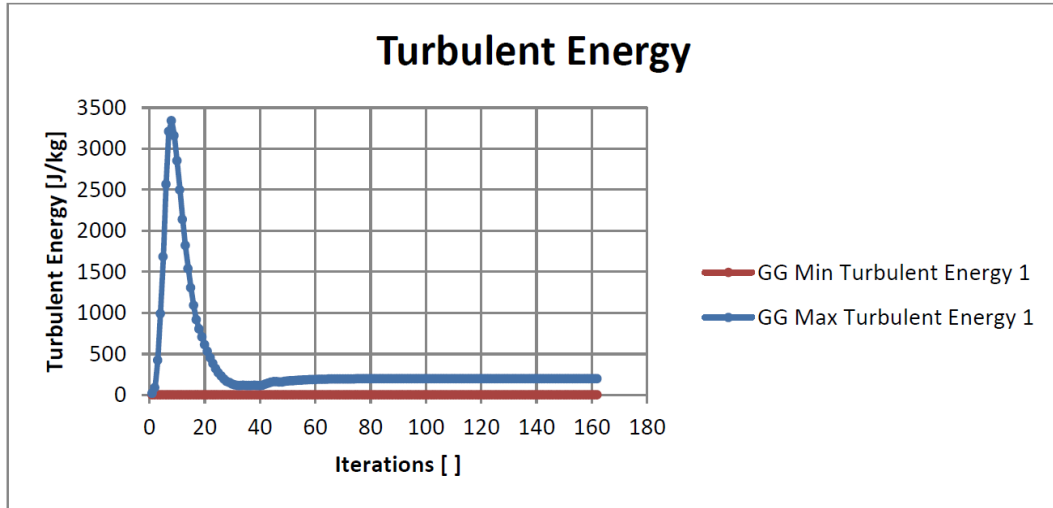


Figure 22. Spring turbulator turbulence energy change

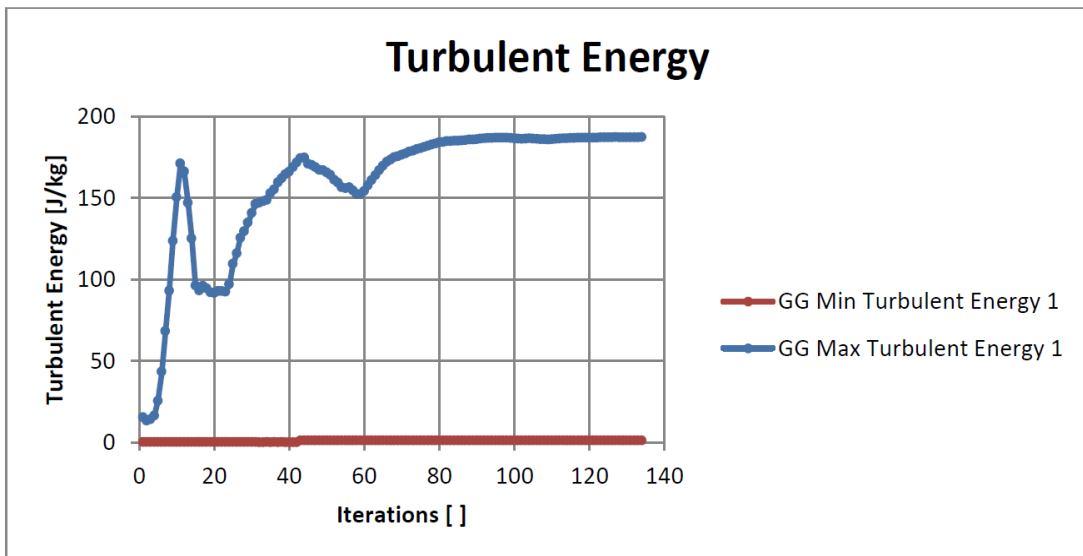


Figure 23. Propeller turbulator turbulence energy exchange

Turbulent viscosity changes were compared in Figure 24 and Figure 25.

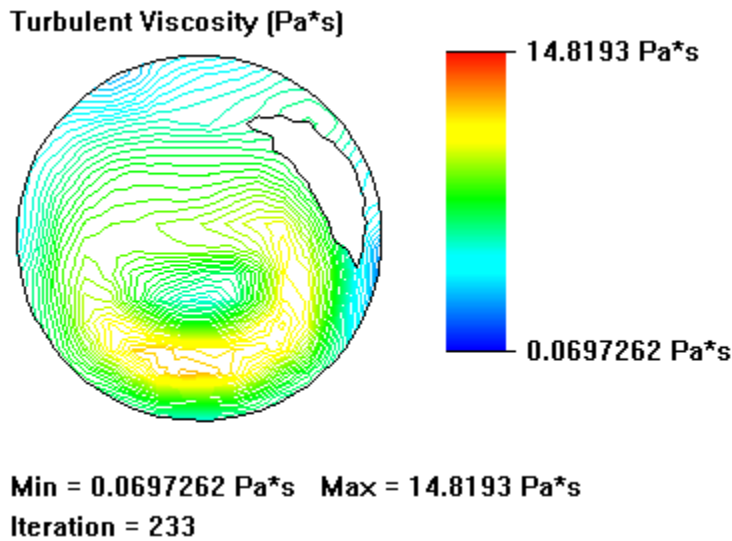


Figure 24. Spring turbulator turbulence viscosity change analysis

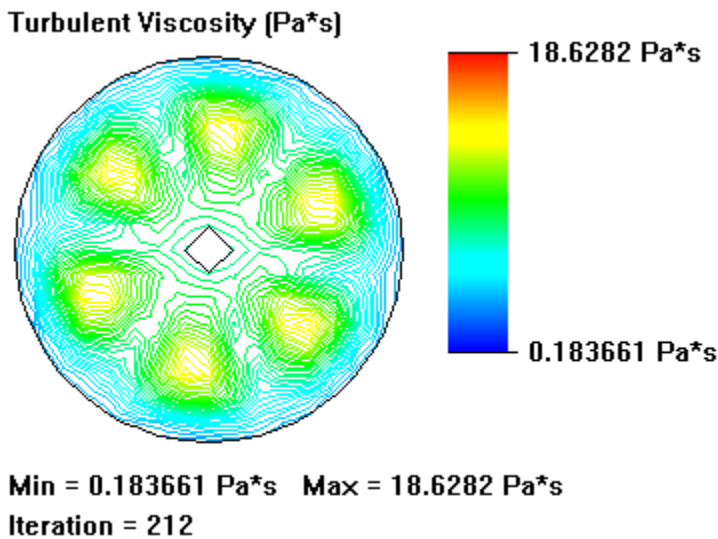


Figure 25. Propeller turbulator turbulence viscosity change analysis

When the turbulence viscosity exchange comparisons of these two types of turbulator were realized, it was understood that the turbulence viscosity value of the propeller turbulator was higher. The turbulence viscosity value of the propeller turbulator was approximately 18,7 Pa.s. The spring turbulator was found to be approximately 14,9 Pa.s. When the places where turbulence viscosity is most common, the publication occurs in the middle due to its own geometry. The maximum viscosity value was detected in the fluid passing through the fins located in the propeller parts of the propeller turbulator. Turbulence viscosity change of propeller and of spring turbulators are given in Figure 26 and Figure 27. The turbulence viscosity variation was larger in the propeller turbulator.

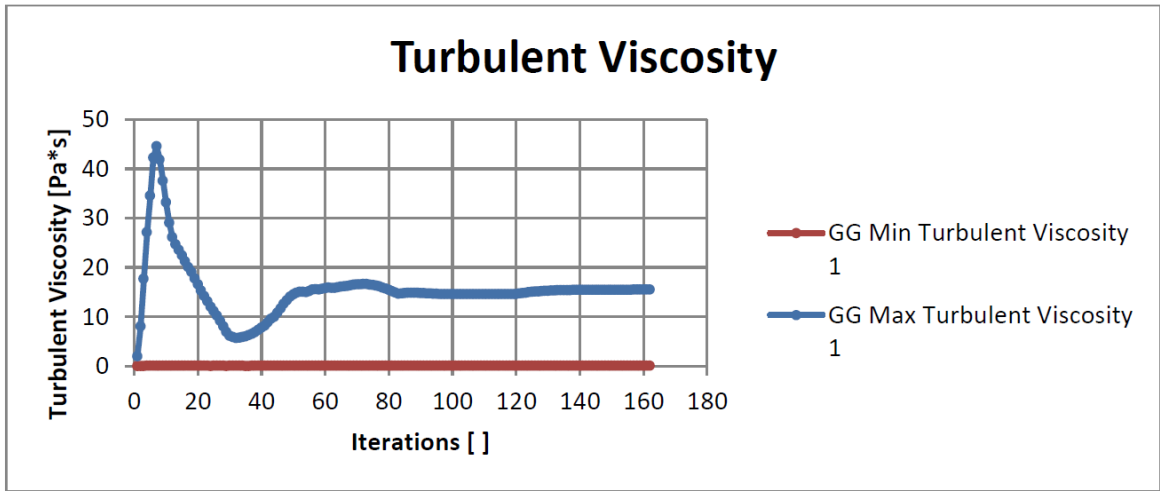


Figure 26. Spring turbulator turbulence viscosity change graph

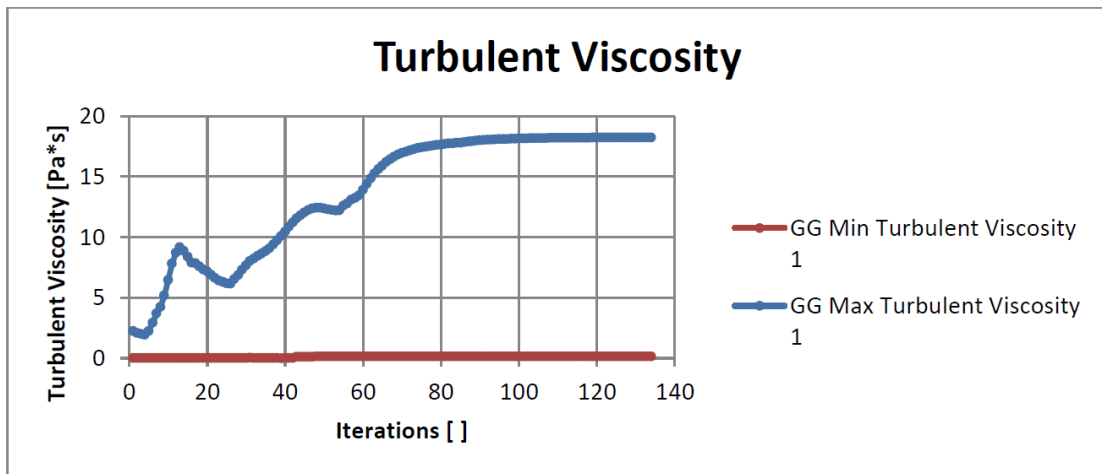


Figure 27. Propeller turbulator turbulence viscosity change graph

After viscosity change analysis, turbulent length variation analysis was performed (Figure 28 and Figure 29).

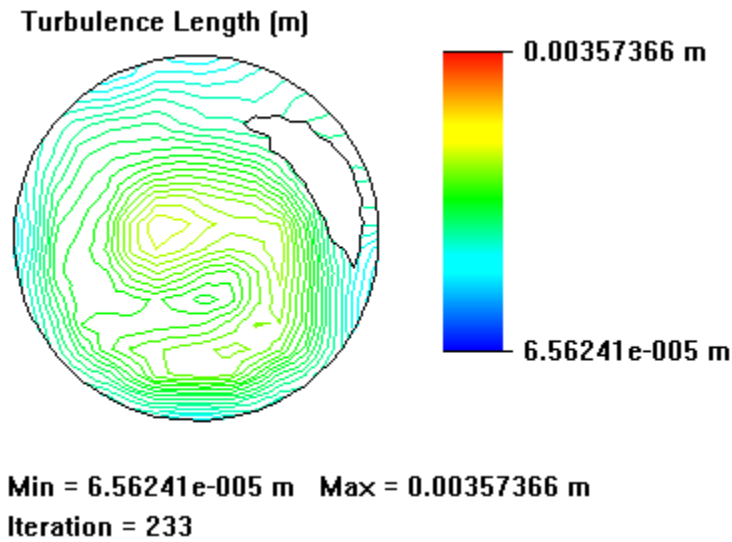


Figure 28. Spring turbulator turbulence length change analysis

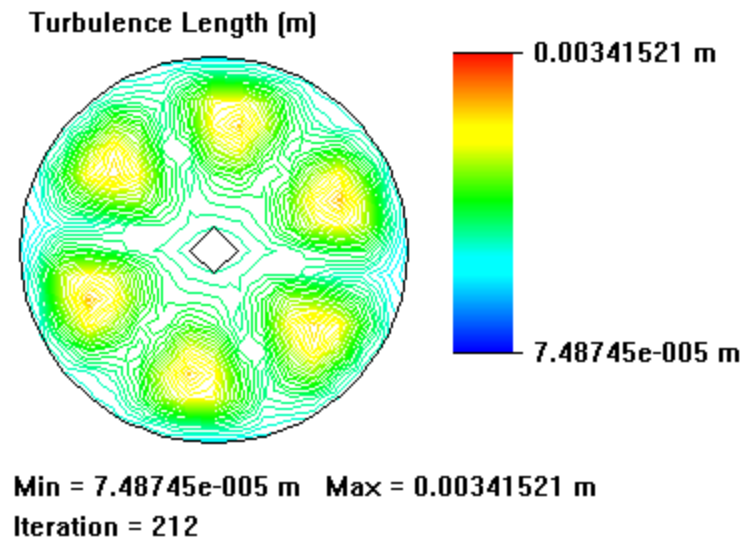


Figure 29. Propeller turbulator turbulence length change analysis

Turbulence length changes compared; The propeller turbulator was analyzed as a maximum of 0,00341521 m. In the spring turbulator, the maximum length was 0,0037366 m. As in turbulence viscosity change analysis, turbulence length change analysis showed the maximum lengths between fins in the propeller turbulator and occurred in the middle part of the spring in the form of half a moon due to its geometry. Turbulence length change of propeller and of spring turbulents are given in Figure 30 and Figure 31.

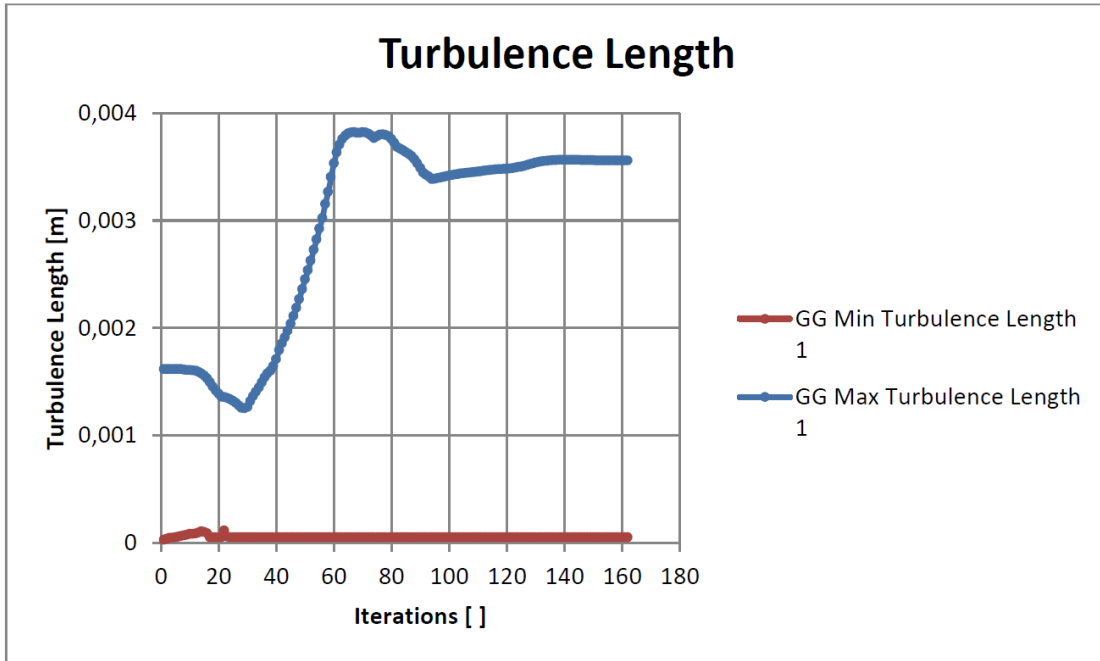


Figure 30. Spring turbulator turbulence length change graph

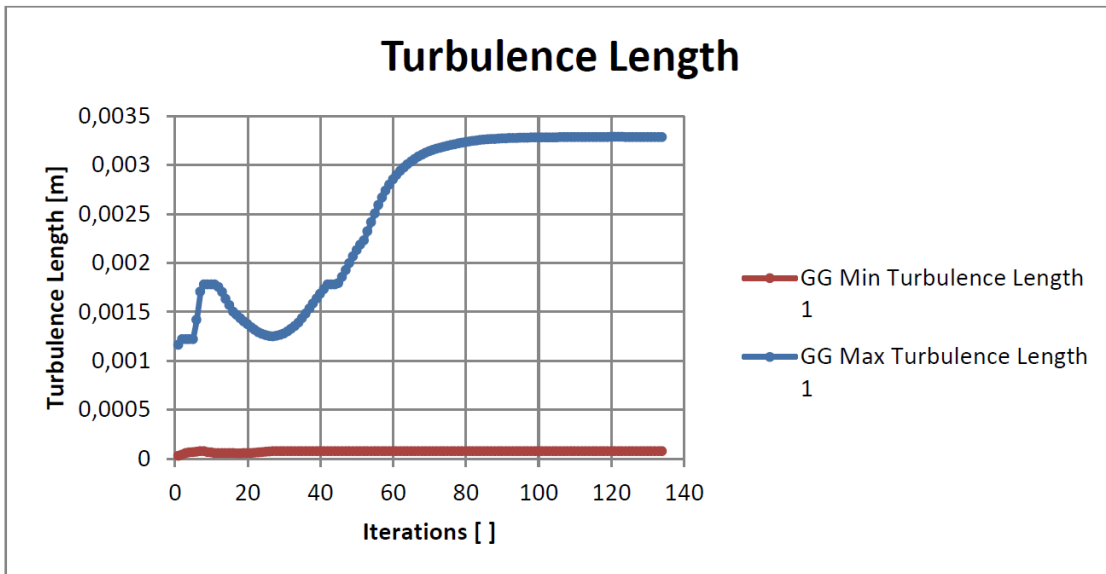


Figure 31. Propeller turbulator turbulence length change graph

Finally, turbulence time was analyzed (Figure 32 and Figure 33).

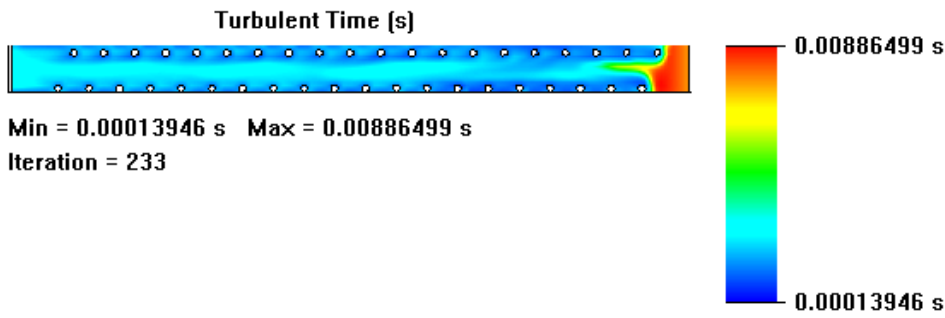


Figure 32. Spring turbulator turbulence time analysis

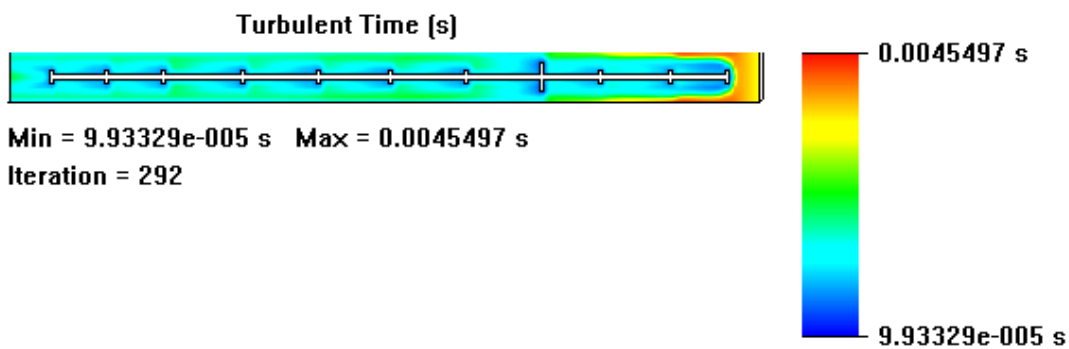


Figure 33. Propeller turbulator turbulence time analysis

When turbulent times are compared, it is understood that the spring turbulator has longer turbulence in terms of duration. The longest turbulence time in the spring turbulator was 0,00886499 s. In the propeller turbulator, the longest turbulence time was analyzed as 0,0045497 s. Turbulence time of propeller and of spring turbulators are given in Figure 34 and Figure 35.

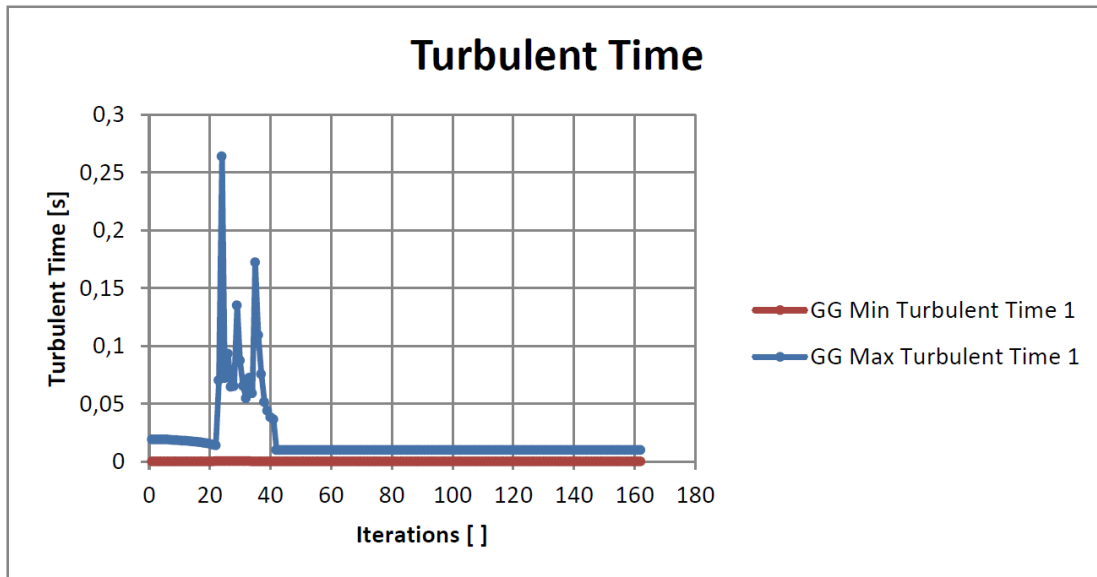


Figure 34. Spring turbulator turbulence timeline

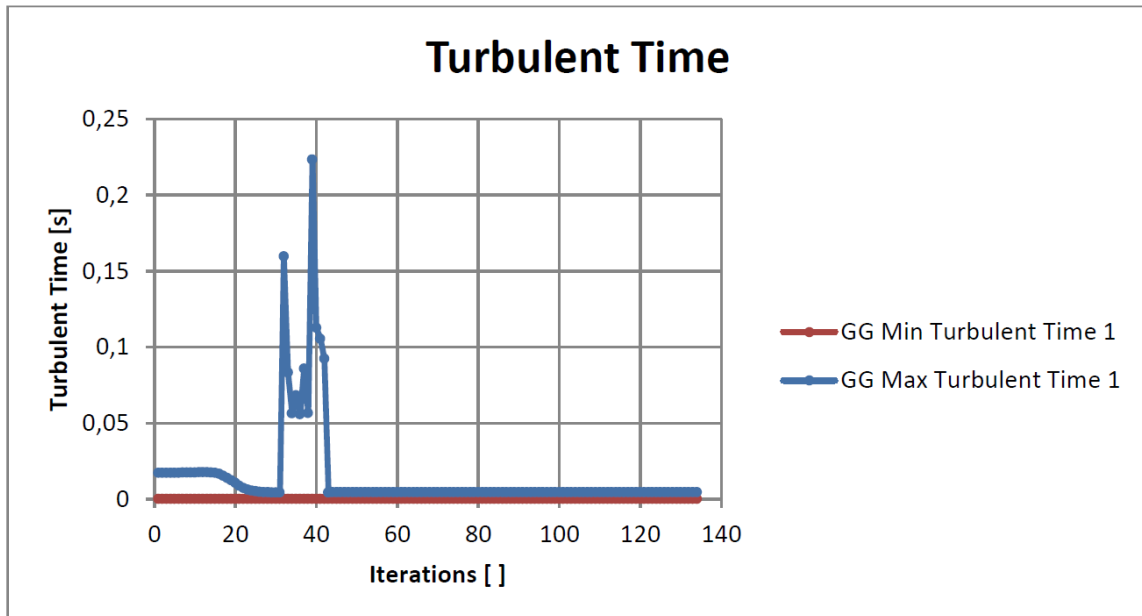


Figure 35. Propeller turbulator turbulence timeline

4. Conclusions and Recommendations

Turbulators have various geometries and can be placed in circular section pipes. The manufacture of turbulators is inexpensive and easy. It can also be easily placed in piped heat exchangers. As a result, turbulators are optimal solutions to improve the performance of the previously manufactured heat exchanger. In addition, the pipes can be easily cleaned, as they are easy to disassemble and install. In the use of new equipment, it allows for smaller heat exchanger sizes.

In this study, heat transfer and flow simulation of the spring type turbulator placed in parallel flow double tube heat exchanger, as well as analysis of the propeller type turbulator, which is a different production, were carried out. Turbulator parts were drawn in the Solidworks commercial program and the analyses were carried out through the flow-simulation plugin. When analyzing the turbulators to be compared, reynolds number, flow rate, flow temperature, heat transfer coefficients, etc. were performed in the same way. Copper is preferred as a material in two turbulators. Both light and thermal conductivity of copper is preferred because it is known. Pure water was selected as fluid in the analysis.

The evaluation of the results of the resulting analysis can be summarized as follows.

- In the Solid works commercial program, the spring type and propeller type turbulator heat exchanger model has been successfully applied.
- From the analysis results obtained in this study, each parameter was compared with a maximum and minimum.
- When the resulting speed graphs were examined, it was observed that the fluid speed of the propeller type turbulator was higher.
- When the resulting turbulence energy graphs are compared, the turbulence curve of the propeller type turbulator is constantly increasing and it has been determined that there is a decrease in the spring type.
- Turbulence viscosity curve propeller turbulator is found to increase continuously and spring turbulent decreases.

The results of the analysis obtained are shown to the maximum in Table 4.

Table 4. Approximate maximum values of the analysis results

Turbulator Types	Spring Turbulent	Propeller Turbulent
Speed (m/s)	61,6463	74,8748
Static Pressure (MPa)	4,771	7,811
Temperature (°C)	20,15	20,32
Turbulence Energy (J/kg)	211,168	165,518
Turbulence Viscosity(Pa.s)	14,81	18,62
Turbulence Length (m)	0,00357366	0,00341521
Turbulence Time (s)	0,00886499	0,0045497

When all these results were examined, it showed that in the turbulator, known as the turbulence generator, the propeller-type turbulator is better because the turbulence energy and turbulence viscosity increase steadily over time. As seen in the analysis, a design has been realized that will be an alternative to other turbulator designs.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Chen and et al., 2020, Thermal-fluidic correlations for turbulent flow in a serpentine heat exchanger with novel wing-shaped turbulators, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 160, 120220.
- Ganji et al., 2016, Effect of discontinuous helical turbulators on heat transfer characteristics of double pipe water to air heat exchanger, *Energy Conversion and Management*, 118, 75-87.
- Guo, C., Wang, T., Hua, X., Tang, D., Experimental and theoretical investigation on two-phase flow characteristics and pressure drop during flow condensation in heat transport pipeline. *Applied Thermal Engineering*, 66, p 365-37
- Karakaya H. and Durmuş A., 2013, Heat Transfer and Exergy Loss in Conical Spring Turbulators, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60, 756762.
- Promvong P. And Eiamsa-ard S., 2006, Experimental Investigation of Heat Transfer and Friction Characteristics in a Circular Tube Fitted with V-Nozzle Turbulators, *International Journal Heat and Mass Transfer*, 33, 591-600.
- Yadav, S. and Sahu, S. 2020, Effect of helical surface disc turbulator on thermal and friction characteristics of double pipe water to air heat exchanger, *Experimental Heat Transfer*, 34, 51-67.
- Xin-Cheng Tu ., Yuting Wua, Hyoung-Bum Kim.,Improvement of two-phase flow distribution in the header of a plate-fin heat exchanger.,*International Journal of Heat and Mass Transfer* 123 (2018),p 523–533.
- Xiong et al., 2021, 3D Numerical Study of Conical and Fusiform Turbulators for Heat Transfer Improvement in a Double-Pipe Heat Exchanger, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 170, 120995.
- Cengel and Cimbala 2008, *Fluid Mechanics Fundamentals and Applications*, page 406.
- Steel, H.S. et al., 2019, The Effect of The Addition of Ellipse Discharged Winged Turbulator to the Pipe Interior Surfaces of a Water heater Heater, 14. National Plumbing Engineering Congress, Izmir, 1149-1167.
- Proceedings from CSCL '95: *The First International Conference on Computer Support for Collaborative*
- Baysal, E., 2009, Experimental and Numerical Investigation of the Effects of Helical Turbulators in Concentric Tube Heat Exchangers, PhD Thesis, Gazi University Institute of Science and Technology, Ankara
- Göçücü, 2020, Experimental Investigation of the Effect of Ring Turbulators on Heat Transfer in Two-Phase Flows. Master's thesis, Ataturk University. Faculty of Engineering, Erzurum.
- Yesilyurt, 2015, Experimental Investigation of the Effects of Conical Springs on In-Pipe Heat Transfer and Flow Instability in Two-Phase Flows. Master's thesis, Ataturk University Faculty of Engineering, Erzurum.

Contrast Coding in Two-Factor Analysis of Variance Studies: An Application to Cotton Data

Demet ÇANGA^{1*}, Ercan EFE²

Abstract

In this study, how the contrast analysis is performed in a two-way factorial design consisting of contrast estimates containing specific questions determined to investigate the specific differences between averages was examined in detail. For this purpose, after determining the hypotheses to determine the main effects, contrast coefficients suitable for each hypothesis were created and contrast analysis was performed. In the study, some of the data obtained from the cotton trials conducted in the Field Crops Department of the KSU Faculty of Agriculture were used with permission. Cotton varieties, years and interaction effects were evaluated using the R and SPSS 21.0 package programs. With the use of contrast, while performing two-factor analysis, first the main effects were investigated and then the interaction effects were investigated. Among the estimates made with 1 degree of freedom within the main effect A, the contrast estimation showed the greatest effect ($r_{\text{contrast}}=0.7901$). Later, among the estimates made with 1 degree of freedom within the main effect B, the contrast estimation showed the greatest effect ($r_{\text{contrast}}=0.6370$). Likewise, when looking at the interaction effects, it is seen that the effect of the contrast estimation ($r_{\text{contrast}}=0.4388$) shown by the quadratic effect of is more important, that is, the quadratic effect is more important. As a result, this study showed the researchers where the main effects were found when the average differences in factorial designs were analyzed and gave detailed information about their effect sizes.

Keywords: Contrast coding, Factorial ANOVA, Cotton, Comparisons, Means.

İki Faktörlü Varyans Analizinde Kontrast Kodlama: Pamuk Verilerine Bir Uygulama

Öz

Bu çalışmada, ortalamalar arasındaki belirli farklılıkları araştırmak için belirlenen belirli soruları içeren kontrast tahminlerinden oluşan iki yönlü faktöriyel bir tasarımda kontrast analizinin nasıl yapıldığı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu amaçla temel etkileri belirlemek için hipotezler belirlendikten sonra her bir hipoteze uygun kontrast katsayıları oluşturulmuş ve kontrast analizi yapılmıştır. Araştırmada KSÜ Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nde yapılan pamuk denemelerinden elde edilen verilerin bir kısmı izin alınarak kullanılmıştır. Pamuk çeşitleri, yılları ve etkileşim etkileri R ve SPSS 21.0 paket programları kullanılarak değerlendirilmiştir. Kontrast kullanımı ile iki faktörlü analiz yapılırken önce ana etkiler, ardından etkileşim etkileri araştırılmıştır. Ana etki A içinde 1 serbestlik derecesi ile yapılan tahminler arasında en büyük etkiyi ($r_{\text{kontrast}} = 0.7901$) kontrast tahmini göstermiştir. Daha sonra; B ana etkisi içerisinde 1 serbestlik derecesi ile yapılan tahminler arasında en büyük etkiyi ($r_{\text{kontrast}} = 0.6370$) kontrast tahmini göstermiştir. Aynı şekilde etkileşim etkilerine bakıldığında kontrast tahmininin etkisinin ($r_{\text{kontrast}} = 0.4388$) daha önemli yani ikinci dereceden etkinin daha önemli olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu çalışma, faktöriyel tasarımlardaki ortalama farklar analiz edildiğinde ana etkilerin nerelerde bulunduğunu araştırmacılara göstermiş ve etki büyüklükleri hakkında detaylı bilgi vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kontrast kodlama, Faktöriyel ANOVA, Pamuk, Karşılaştırmalar, Ortalamalar.

¹Osmaniye Korkut Ata University, Department of Chemistry and Chemical processing, Osmaniye, Turkey, demetcanga@osmaniye.edu.tr

²Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Kahramanmaraş, Turkey, eefe1960@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0003-3319-7084> ²<https://orcid.org/0000-0000-0000-XXXX>

1. Introduction

Analysis of variance (VA), which is a method generally used in scientific studies involving more than two groups, is used to examine the effect of the dependent variable on the independent variable. With classical analysis of variance, paired comparisons of all means are made and all binary combinations are tested, then the situation of being different or same is determined in all possible comparisons (Bek et al., 1988; Shavelson, 2016). In this case, a detailed analysis of the differences between binary means is performed with tests such as LSD, Tukey, Duncan, which are also called unplanned (post-hoc or posteriori) comparisons (Özdamar, 1999; Efe et al., 2000; Üçkardeş, 2006; Darlington and Hayes 2016). In addition, in priori comparisons, the researcher has a preliminary idea about the groups and has a curiosity or question about the relevant subject. In this case, the researcher hypothesizes that some averages and other averages may be different from each other, or hypothesizes that one of the averages may be different from the others.

There are several advantages compared to unplanned comparison of planned comparisons. First of all, the Unplanned (post-hoc or posteriori) comparisons are used to test whether the means are the same, and all possible pairwise mean differences are tested with multiple comparison tests. These comparisons are called exploratory data analysis because they are based on the interpretation of combinations with which of the mean groups are different (Karpinski 2006a; Keppel 1973; Haans, 2018). In other words, in unplanned comparisons, significant results are shown, but there are also a lot of unnecessary comparisons. On the other hand, planned comparisons, if the researcher has an idea about groups or group averages or has questions that he is curious about, transforms them from question to hypothesis and expresses these hypotheses using contrast coefficients. This is also called confirmatory data analysis because the researcher only tests the hypotheses with which is interested by performing contrast analysis (Karpinski, 2006a; Zieffler, 2011; Haans, 2018). Since the researcher only tests the hypotheses, he is interested in in planned comparisons, the power of the test is higher than planned comparisons. This is the most important advantage of planned comparisons over unplanned comparisons. In addition, planned comparisons allow you to compare more than one group with the averages of more than one other group, or to compare one group with the averages of more than one group, not just paired comparisons. At the same time, these comparisons also give the opportunity to test the weight of a group compared to another group such as 1-fold, 1.5 times, 2 times. This is another important advantage of planned comparisons over unplanned ones (Thompson, 1990; Abdi et al., 2009; Haans, 2018).

In contrast coding, which is a planned comparison that is mainly mentioned in this study, there are specific or focused comparisons to examine the effect of the independent variable in detail. In this case, contrast analysis will be used, coded such that the investigated effect is positive while the other

is negative. Thus, contrast analysis enables researchers to ask their focused questions about the data and compare the results with hypotheses (Rosenthal and Rosnow, 1985; Efe and Çanga 2017; Haans, 2018; Çanga et al., 2019). The researcher can compare not only paired comparisons, but also the weight of one or several averages, and the average groups desired by the researcher thanks to the weighting done by giving appropriate coefficients. In this study, the detailed use of contrast estimation in two-factor ANOVA, which allows detailed examination of interaction effects, will be examined. For this purpose, firstly the method was introduced, and the variation of cotton groups grown in Kahramanmaraş conditions over the years was compared with contrast analysis.

The study is expected to support the dissemination of the use of contrast analysis, especially in the comparison of averages in the field of agriculture, by eliminating this gap that has arisen due to the lack of any resources studied on this subject before in Turkey.

2. Materials and Methods

2.1 Material

With factorial designed contrast analysis, it is determined whether the data will be explained by two main effects and whether an interaction of the data is required in some findings. Here, the cotton varieties of Maraş 92(M92), Sayar 314(S314), Ağdaş3(AG3), Ağdaş17(AG17), which are determined as 4-level factors, and the other 3-level factor fiber fineness (micronaire index) values between 2002, 2003, 2004 will be examined (Efe et al., 2004). The fiber fineness values of cotton varieties based on years were carried out in 3 repetitions and the mean values (*Means of the variety x year combinations*) were given (Table 1a, Table 1b).

Table 1a. Fiber fineness values of cotton varieties depending on years (mic)

		Variety			
		M92 (local) (hirsutum)	S314 (Local) (hirsutum)	AG3 (Azerbaijani) (hirsutum)	AG17 (Azerbaijani) (hirsutum)
Years	2002	4.1	4.98	5.4	3.3
		3.7	3.33	5	3
		4.4	4.1	5.1	3
	2003	4.6	4.01	5.3	5
		4.8	4.29	5.4	5.3
		4.9	4.4	4.5	3.9
	2004	4.6	4.8	4.68	3.01
		4.1	4.3	4.35	2.93
		4.1	4.6	4.26	3.53

Table 1b. Means of values of variety and year values (mic)

		Variety				
Years		M92 (local) (hirsutum)	S314 (Local) (hirsutum)	AG3 (Azerbaijani) (hirsutum)	AG17 (Azerbaijani) (hirsutum)	$\bar{X}_{..b}$
		2002	4.07	4.14	5.17	3.1
	2003	4.77	4.23	5.07	4.73	4.7
	2004	4.27	4.57	4.43	3.16	4.11
	$\bar{X}_{.a.}$	4.37	4.31	4.89	3.66	$\bar{X}_{...} = 4.31$

2.2. Methods

2.2.1. Finding the sum of squares for a contrast

In this case, the contrast coefficients being C_a ; the contrast divides the data into two groups with a plus sign for C_a values in one group and a minus sign for C_a values in another group. Since this analysis is done with two groups, the sum of squares of a contrast has only one degree of freedom. Specifically, it is represented as the sum of squares for contrast and calculated as follows:

$$SS(\hat{\psi}_i) = \frac{n(\hat{L})^2}{\sum c_{a,i}^2} = \frac{n(\hat{\psi})^2}{\sum C_a^2} \tag{1}$$

$$\hat{\psi} = \hat{L} = \sum_{a=1}^A \bar{X}_a C_a = \sum_{a=1}^A \bar{X}_a c_{a,i} = \bar{X}_{1.c_{1,i}} + \bar{X}_{2.c_{2,i}} + \dots + \bar{X}_{k.c_{k,i}} \tag{1.a}$$

Here

a : Group index

n : Number of observations in each group

i : Kontrast indisi

$c_{a,i}$: a. for the group i. contrast coefficient

\hat{L} : Estimation of the weighted (contrasted) sum of all average conditions (Rosenthal and Rosnow 1985; Rosnow et al., 2000; Abdi et al., 2009; Efe and Çanga 2017; Çanga and Efe 2017; Çanga, 2018; Çanga et al., 2019).

2.2.2. Contrast tests in two-factor ANOVA

Generally, contrast is a group of weight values that describe a particular comparison on cell

averages. An example of 3x3 for contrast design in two-way ANOVA is shown in Table 2 (Karpinski, 2006c).

Table 2. A 3x3 sample representation for ANOVA design

		A factor			Σ
		A1	A2	A3	
B factor	B1	$\bar{X}_{.11}$	$\bar{X}_{.21}$	$\bar{X}_{.31}$	$\bar{X}_{.1}$
	B2	$\bar{X}_{.12}$	$\bar{X}_{.22}$	$\bar{X}_{.32}$	$\bar{X}_{.2}$
	B3	$\bar{X}_{.13}$	$\bar{X}_{.23}$	$\bar{X}_{.33}$	$\bar{X}_{.3}$
	Σ	$\bar{X}_{.1.}$	$\bar{X}_{.2.}$	$\bar{X}_{.3.}$	$\bar{X}_{...}$

First, the contrast estimate is calculated for testing the main effects. Contrast calculation A, B is given by the following respectively Equation (2) and Equation (3):

$$\hat{\psi}_{Afactor} = \sum_{a=1}^A \bar{X}_{.a} C_a = \bar{X}_{.1} C_1 + \bar{X}_{.2} C_2 + \bar{X}_{.3} C_3 \tag{2}$$

where, three levels for main factor A and each mean is shown that $\bar{X}_{.1}, \bar{X}_{.2}, \bar{X}_{.3}$.

$$\hat{\psi}_{Bfactor} = \sum_{b=1}^B \bar{X}_{.b} C_b = \bar{X}_{.1} C_1 + \bar{X}_{.2} C_2 + \bar{X}_{.3} C_3 \tag{3}$$

where, three levels for main factor B and each mean is shown that $\bar{X}_{.1}, \bar{X}_{.2}, \bar{X}_{.3}$.

And then, the sum of squares of factors A and B definition is calculated respectively as Equation(4) and Equation(5).

$$SS(\hat{\psi}_{Afactor}) = \frac{(\hat{\psi}_{Afactor})^2}{\sum \frac{C_a^2}{n_a}} \tag{4}$$

$$SS(\hat{\psi}_{Bfactor}) = \frac{(\hat{\psi}_{Bfactor})^2}{\sum \frac{C_b^2}{n_b}} \tag{5}$$

Depending on these values, when the relevant sum of squares for the A and B factors is written instead, the F value is calculated as Equation 6 (Karpinski, 2006c).

$$F_{1,Error\ df} = \frac{SS/contrast\ df}{ESS/Error\ df} \tag{6}$$

The contrast estimation for testing the interaction effect is as follows. Contrast estimation based on interaction is given by the following Equation (7):

$$\hat{\psi}_{A \times B} = \sum_{b=1}^B \sum_{a=1}^A \bar{X}_{.ab} C_{ab} \quad (7)$$

where, C_{ab} is interaction coefficients and $\bar{X}_{.ab}$ is obtained as a result of interaction means and calculations. Depending on these values, the sum of squares is calculated as Equation (8).

$$SS(\hat{\psi}_{A \times B}) = \frac{(\hat{\psi}_{A \times B})^2}{\sum \frac{C_{ab}^2}{n_{ab}}} \quad (8)$$

Finally, the F value used in the variance analysis table is found when it is written instead of the sum of squares due to interaction. F value is calculated by the formula Equation (9) (Karpinski, 2006c).

$$F_{(1,HSD)} = \frac{SS(\hat{\psi}_{A \times B}) / \text{contrast } df}{\text{Error sum of squares}(SSE) / \text{Error } df} = \frac{SS(\hat{\psi}_{A \times B})}{SSE / \text{Error } df} \quad (9)$$

2.2.3. Calculation of effect size in terms of correlation

The measure of effect size in terms of correlation (r measure of effect size); r is called contrast.

$$r_{contrast} = \sqrt{\frac{F_{contrast}}{F_{contrast} + \text{Error } df}} \quad (10)$$

(Rosenthal and Rosnow, 1985; Rosnow et al., 1996; Karpinski, 2006b). In the analysis of data; The SPSS 21 package program and the R program version 3.4.4, which has been developing with the open architecture technique in recent years and which has become increasingly common in statistical methods, have been (R Core Team, 2021).

3. Findings and Discussion

The traditional analysis of variance of the data in Table 2 is given (Table 3). When performing two-factor analysis with the use of contrast, firstly the main effects are investigated, then the interaction effects are investigated.

Table 3. ANOVA results of the values in Table 2

VK	df	SS	MS	F	Sig.
Varieties	3	6.796	2.266	13.389***	2.44e-05
Years	2	2.774	1.387	8.197**	0.001935
Interaction	6	4.426	0.737	4.359**	0.004099
Error	24	4.061	0.169		
Total	35	18.057			

***: $P < 0.001$, **: $P < 0.01$

The traditional analysis of variance of the data in Table 2 is given (Table 3). When performing two-factor analysis with the use of contrast, firstly the main effects are investigated, then the interaction effects are investigated.

According to the analysis of variance results, the main effects were found to be statistically significant ($P < 0.001$) and the interaction effects were also significant ($P < 0.01$). In order to evaluate this effect, the F test will be examined in detail. By contrast analysis with questions based on hypotheses, first the main effects and then the results of the interaction effects will be investigated.

Step 1: Investigating the A main effect

The questions previously determined by the researcher to investigate the main effect A are as follows. Here, $(a-1) = 4-1=3$ questions to be addressed through contrasts can be created.

Hypothesis 1: "Is the fiber fineness of the standard local variety and the mutant Azerbaijan variety of cotton varieties the same?"

This first contrast is shown as ψ_1 :

$$\psi_1 = \left(\frac{\mu_{M92} + \mu_{S314}}{2} \right) - \left(\frac{\mu_{AG3} + \mu_{AG17}}{2} \right)$$

With a better display;

$$\psi_1 = 1\mu_{M92} + 1\mu_{S314} - \mu_{AG3} - \mu_{AG17}$$

is expressed with.

In the first hypothesis, the comparison of mutant azerbaijani cultivars against standard local cotton cultivars can be converted into a contrast line $\{1, 1, -1, -1\}$.

In the same way, other hypotheses and determined coefficients were created and are shown in Table 4. The calculations by taking the contrast coefficients and group averages related to these hypotheses are shown in Table 4 (Abdi et al., 2009; Howell, 2016; Dubcowsky, 2015; Karpinski, 2006b; Haans, 2018; Çanga, 2018).

Table 4. Hypotheses based on varieties, contrast coefficients

Hypotheses	Contrast statement of the hypothesis (ψ_i)	Contrast coefficients
Hypothesis 1: “Is the fiber fineness of the standard local variety and the mutant Azerbaijan variety of cotton varieties the same?”	$\psi_1 = 1\mu_{M92} + 1\mu_{S314} - 1\mu_{AG3} - 1\mu_{AG17}$	$\{1, 1, -1, -1\}$
Hypothesis 2: “Are the local varieties of standard cottons the same as Maraş 92 and Sayar 314 in terms of fiber fineness?”	$\psi_2 = 1\mu_{M92} - 1\mu_{S314} + 0\mu_{AG3} + 0\mu_{AG17}$	$\{1, -1, 0, 0\}$
Hypothesis 3: “Is the fiber fineness of Ağdaş 3 and Ağdaş 17, the two hirsutum species of mutant azerbaijan cotton, the same?”	$\psi_3 = 0\mu_{M92} + 0\mu_{S314} + 1\mu_{AG3} - 1\mu_{AG17}$	$\{0, 0, 1, -1\}$

The calculations by taking the contrast coefficients and group averages written for the hypotheses in Table 4 are shown in Table 5.

Table 5. Group means, contrast coefficients and preliminary calculations depending on the variety

	<i>M92</i> (local) (hirsutum)	<i>S314</i> (local) (hirsutum)	<i>AG3</i> (Azerbaijani) (hirsutum)	<i>AG17</i> (Azerbaijani) (hirsutum)	Σ
$\bar{X}_{..}$	4.37 ⁿ	4.31	4.89	3.66	17.23
C_1	+1	+1	-1	-1	0
C_2	+1	-1	0	0	0
C_3	0	0	1	-1	0
$\bar{X}_{..} \times C_1$	4.37	4.31	-4.89	-3.66	0.13
$\bar{X}_{..} \times C_2$	4.37	-4.31	0	0	0.05
$\bar{X}_{..} \times C_3$	0	0	4.89	-3.66	1.22

n=9 (Mean number of observations in each cell)

The first value (17.23) on the right side of Table 5 is the grand total of the cotton varieties in the study. Looking at the next three values, it should be remembered that the contrast weights must be equal to zero. The last three values are, $(\sum \bar{x}_a \times C_a) = L$ when placed in Equation 4, which is used for the sum of squares of contrast of the main effect A in two-way anova;

Here, the contrast sum due to the first contrast estimate of the main effect A is found in the form of

$$SS_{(\hat{\psi}_1)} = \frac{n(\sum \bar{X}_a C_a)^2}{\sum C_a^2} = \frac{9(0.128)^2}{4} = 0.036$$

The contrast sum generated based on the second and third contrast estimation is $KT_{\hat{\psi}_2} = 0.013$, $KT_{\hat{\psi}_3} = 6.746$, respectively.

The sum of the squares of these three contrasts is equal to the sum of the squares between varieties (6,796) with 3 degrees of freedom in Table 3.

Step 2: Investigating the B main effect

When the year factor is examined in the data, since there are 3 years $(3-1)=2$ orthogonal contrasts are created and the hypotheses can be determined as follow:

Hypothesis 4: “Is the fiber fineness values of cotton varieties in 2002 the same as those in 2004?”

Hypothesis 5: “Are the fiber fineness values of cotton varieties in 2003 the same as those in 2002 and 2004?”

These coefficients and related hypotheses are polynomial coefficients that can be used to investigate whether the 3-level year factor shows a linear and quadratic trend and are given in Table 6 (Abdi et al., 2009; Howell 2016; Dubcowsky 2015, Çanga and Efe 2017; Çanga, 2018; Haans 2018). Since the year is an ordinal variable and the number of groups is 3, the polynomial coefficients are taken for the weights of the linear, quadratic forms. Three-level linear and quadratic coefficients $\{-1, 0, +1\}$ and $\{+1, -2, +1\}$ (Rosenthal and Rosnow 1985; Logan, 2010; Dubcowsky, 2015; Çelik and Yılmaz 2015; Çanga and Efe 2017; Haans 2018; Çanga, 2018). As mentioned here before; when the coefficients are taken into account; while it is investigated whether the yield of 2004 provides more efficiency than 2003 with the linear trend, it is discussed whether 2003 provides more efficiency than 2002 and 2004 with the quadratic trend. Table 6 shows the rows of orthogonal polynomial contrast coefficients determined as $3-1=2$ since there are 3 years, and the product of these coefficients with the averages $(\bar{X}_{.b} \times C_b)$ (Rosenthal and Rosnow 1985; Logan, 2010).

Table 6. Means and contrast weights of sums of year effects

YEARS	$\bar{X}_{..b}$	LINEAR(C_4)	QUADRATIC(C_5)	$\bar{X}_{..b} \times C_4$	$\bar{X}_{..b} \times C_5$
2002	4.12 ⁿ	-1	+1	-4.12	4.12
2003	4.7	0	-2	0	-9.4
2004	4.11	+1	+1	4.11	4.11
Σ		0	0		

$n=9$ (Mean number of observations in each cell)

With the value of the last two columns, ($\sum \bar{X}_{..b} C_b$) = L) and placed in Equation 5, which is used for the sum of the contrast squares of the main effect B in two-way ANOVA, the sum of squares (SS) for the linear trend is found as

$$SS(\hat{\psi}_4) = \frac{n(\sum \bar{X}_{..b} C_b)^2}{\sum C_b^2} = \frac{12[4.12 \times (-1) + 4.7 \times 0 + 4.11 \times (+1)]^2}{((-1)^2 + 0^2 + (1)^2)} = 0.0009$$

Likewise, when calculations are made, the sum of squares (SS) for quadratic trend is found as

$$SS(\hat{\psi}_5) = \frac{n(\sum \bar{X}_{..b} C_b)^2}{\sum C_b^2} = 2.7730$$

Step 3: Calculation of interaction contrasts

In two-factor studies, using the interaction effect, the researcher investigates the variation of the contrast of one main effect with the contrast of another main effect. In this case, many contrasts can be created by making many kinds of contrast estimation to break up the interaction.

In this case, since there will be a contrast estimate for varieties (4-1) and for years (3-1); For interaction, a maximum of $3 \times 2 = 6$ orthogonal contrast estimates can be generated as follows. The researcher can ask fewer questions if he/she wishes. So the contrast prediction line may be less than 6. Estimates for the interaction contrast, of which there are 6 in this example, are generated as follows:

1) Hypothesis 6: “Is the linear variation of the local versus the Azeri variety the same over the years?”

2) Hypothesis 7: “Is the linear variation of the varieties Maraş 92 vs. Sayar 314 the same over the years?”

3) Hypothesis 8: “Is the linear variation of Ağdaş 3 versus Ağdaş 17 cultivars the same over the years?”

4) Hypothesis 9: “Is the quadratic variation of the Azeri variety the same versus the native variety?”

5) Hypothesis 10: “Is the quadratic variation of the Maraş 92 vs. Sayar 314 cultivars the same over the years?”

6) Hypothesis 11: “Is the quadratic variation of Agdas 3 versus Agdas 17 cultivars the same over the years?”

The interaction contrast weights of these comparisons are obtained by multiplying the column effect contrasts with the Ca's in the row effect contrasts, as shown in Table 7 (Rosenthal and Rosnow 1985; Çanga, 2018).

Table 7. Creating interaction contrasts by multiplying row and column weights

YEARS	VARIETIES					Σ
	C _{linear} / C _{cotton}	M92 (local) (hirsutum)	S314 (local) (hirsutum)	AG3 (Azerbaijani) (hirsutum)	AG17 (Azerbaijani) (hirsutum)	
		+1	+1	-1	-1	
2002	-1	-1	-1	+1	+1	0
2003	0	+0	0	0	0	0
2004	+1	+1	+1	-1	-1	0
Σ		0	0	0	0	0

Multiply the Ca heading of Column 1 by the Ca of each row to get the entries for the first column. In this case, multiplying 1 by -1,0,1 in order gives -1,0,1. If the results of the second column are multiplied by 1 by -1,0,1, the result will be -1, 0, 1, respectively, and continue in the same way to find the values for the third and fourth columns. Six different interaction contrasts created one by one by doing this way are shown in Table 8.

Table 8. Forming interaction contrast weights by multiplying by row and column contrasts

YIL	C _{linear} / C _{cotton}	VARIETIES				
		M92 (local) (hirsutum)	S314 (local) (hirsutum)	AG3 (Azerbaijani) (hirsutum)	AG 17 (Azerbaijani) (hirsutum)	
		+1	+1	-1	-1	
LINEAR TREND	1. interaction coefficients C ₆	-1	-1	+1	+1	
		0	0	0	0	
		+1	+1	-1	-1	
		C _{linear} / C _{pamuk}	+1	-1	0	0
	2. interaction coefficients C ₇	-1	-1	+1	0	
		0	0	0	0	
		+1	+1	-1	0	
		C _{linear} / C _{cotton}	0	0	+1	-1
	3. interaction coefficients C ₈	-1	0	0	-1	+1
		0	0	0	0	
		+1	0	0	+1	-1
		C _{quadratik} / C _{cotton}	+1	+1	-1	-1
4. interaction coefficients C ₉	+1	+1	+1	-1	-1	
	-2	-2	-2	+2	+2	

QUADRATIC TREND	2004		+1	+1	+1	-1	-1
		C _{quadratik} / C _{cotton}		+1	-1	0	0
	2002	5. interaction coefficients	+1	+1	-1	0	0
	2003	C ₁₀	-2	-2	+2	0	0
	2004		+1	+1	-1	0	0
		C _{quadratik} / C _{cotton}		0	0	+1	-1
	2002	6. interaction coefficients	+1	0	0	1	-1
	2003	C ₁₁	-2	0	0	-2	+2
	2004		+1	0	0	1	-1

According to Hypothesis 6, {+1,+1,-1,-1} in the row and column; {+1, 0,-1} coefficients are given in accordance with the linear trend, and the reciprocal elements of the row and column cell values are multiplied and the rows of contrast coefficients resulting from the calculations in Table 8 are named C₆. Continuing in this way, other hypotheses were formed. The total value (-1.31), which is obtained by multiplying the mean values with each cell value and the C₆ values, which are the coefficients of the interaction prediction contrast in Table 8, as a scalar, is written in Equation 8 and the sum of the squares of the Ψ₆ interaction contrast is found (Rosenthal and Rosnow 1985; Çanga 2018; Haans 2018).

$$SS_{(\hat{\psi}_6)} = \frac{n(\sum_{b=1}^B \sum_{a=1}^A \bar{X}_{.ab} C_{ab})^2}{\sum C_{ab}^2}$$

$$= \frac{3 * (4.07 * (-1) + 4.14 * (-1) + \dots + 4.43 * (-1) + 3.16 * (-1))^2}{8} = \frac{3 * (1.31)^2}{8} = 0.644$$

Continuing in the same way, calculating the sum of the other squares, respectively; all these values are placed in the variance analysis table. The last column in Table 9 gives the magnitude of each effect in terms of r_{contrast}, which is a measure of correlation. Using Equation 10, each effect is calculated in turn and the results are interpreted. Consideration is given to the research given to learn the direction of each effect. In the research, the main effects of the means in the definition and the interaction effects are investigated (Buckless and Ravenscroft 1990; Çanga 2018).

3.1. Calculation of Effect Size in terms of Correlation

The measure of effect size in terms of correlation is called r_{contrast}. Accordingly, when the r_{contrast} value is placed in Equation 10 for the first contrast estimation; It is in the form of an first r_{contrast}:

$$r_{\text{contrast}(\hat{\psi}_1)} = \sqrt{\frac{F_{\text{contrast}}}{F_{\text{contrast}} + \text{Error df}}} = \sqrt{\frac{0.217}{0.217 + 24}} = 0.0957$$

After all these calculations, variance analysis including other contrast estimates and correlations of effect sizes was created as in Table 9 with the help of R Core Team (2021) program.

Table 9. Decomposition of interaction effects of two-factor analysis of variance with degrees of freedom

Analysis of Variance Tables						
Source	df	SS	MS	F	p	$r_{contrast}$
Varieties	3	6.796	2.266	13.390***	2.44e-05	--
$\hat{\psi}_1$: Local vs Azerbaijan	1	0.036	0.036	0.217	0.6454	0.0947
$\hat{\psi}_2$: M92 vs S314	1	0.013	0.013	0.079	0.7812	0.0572
$\hat{\psi}_3$: AG3 vs AG17	1	6.746	6.746	39.873***	1.58e-06	0.7901
Years	2	2.774	1.387	8.197**	0.00193	---
$\hat{\psi}_4$: Lineer effect (L)	1	0.0009	0.0009	0.0009	0.9412	0.0152
$\hat{\psi}_5$: Quadratic effect (Q)	1	2.7739	2.7739	16.389***	0.0004	0.6370
Varieties x Years	6	4.426	0.738	4.360**	0.0040	---
$\hat{\psi}_6$: $\hat{\psi}_1$ vs L	1	0.644	0.644	3.803	0.0629	0.3699
$\hat{\psi}_7$: $\hat{\psi}_2$ vs L	1	0.040	0.040	0.234	0.6326	0.0984
$\hat{\psi}_8$: $\hat{\psi}_3$ vs L	1	0.472	0.472	2.790	0.1078	0.3227
$\hat{\psi}_9$: $\hat{\psi}_1$ vs Q	1	0.968	0.968	0.527*	0.0249	0.4388
$\hat{\psi}_{10}$: $\hat{\psi}_2$ vs Q	1	0.516	0.516	3.050	0.0935	0.3358
$\hat{\psi}_{11}$: $\hat{\psi}_3$ vs Q	1	1.787	1.787	10.559**	0.0034	0.5528
Within (Error)	24	4.061	0.169			---
GENERAL	35	18.058				

***: $P < 0.001$, **: $P < 0.01$, *: $P < 0.05$

In the study, first the main effects and then the interaction effects were interpreted. Among the 1-degree of freedom estimates within the main effect A, the contrast estimate $\hat{\psi}_3$ showed the greatest effect ($r_{contrast} = 0.7901$). In other words, if Azeri varieties were selected, Ağdaş 3 gave better results than Ağdaş 17 in terms of fiber fineness. Then among the 1-degree-of-freedom estimates within the B main effect, the $\hat{\psi}_5$ contrast estimate showed the greatest effect ($r_{contrast} = 0.6370$). According to this result, the quadratic effect was found to be significant. Thicker fiber was obtained in 2003 because it had a larger average in 2003 (Rosenthal and Rosnow 1985; Keppel and Wickens 2004; Haans, 2018). Considering the interaction effects; large value $r_{contrast}$ effects should be interpreted. $\hat{\psi}_1$ is shown with the linear effect of $\hat{\psi}_6$. Likewise, the quadratic effect of $\hat{\psi}_1$ is shown with $\hat{\psi}_9$. In this case, if Hypothesis 6 and Hypothesis 9 are remembered, the linear or quadratic change depending on the years of the Azeri variety against the Native variety was interpreted by looking at the $r_{contrast}$ values. That is, the linear and quadratic effect of the same $r_{contrast}$ value ($\hat{\psi}_1$) with $\hat{\psi}_6$ and $\hat{\psi}_9$ has been investigated. Here it

is seen that the effect of contrast estimation ($r_{contrast} = 0.4388$) is more important, ie the quadratic effect is more important. Therefore, in local varieties, since the quadratic effect is significant, the effect value of fiber fineness in 2003 is higher than the effect value in 2004 and 2002. However, since the linear effect was found to be significant in the Azeri variety, the effect values of fiber fineness in 2002 and 2004 were higher. The linear effect of $\hat{\psi}_3$ is denoted by $\hat{\psi}_8$. Likewise, the quadratic effect of $\hat{\psi}_3$ is shown with $\hat{\psi}_{11}$. In this case, if we remember Hypothesis 8 and Hypothesis 11; the linear or quadratic variation of Ağdaş 3 versus Ağdaş 17 cultivars depending on years will be interpreted by looking at their contrast values. Therefore, linear and quadratic comparison of $\hat{\psi}_8$ and $\hat{\psi}_{11}$ with the same $r_{contrast}(\hat{\psi}_3)$ value was made. In other words, if the Azeri variety was determined, the quadratic effect was chosen ($r_{contrast} = 0.5528$), and the fiber fineness values of Ağdaş 3 variety in 2003 were more important in 2004 and 2002. For Ağdaş 17 the fiber fineness values of 2004 and 2002 are more important (Rosenthal and Rosnow 1985; Logan, 2010; Çelik and Yılmaz 2015; Haans, 2018).

Finally, Rosenthal and Rosnow (1991), Rosenthal et al., (1999) and Bird (2002) mentioned the advantages of analyzing data from factorial designs over typical factorial ANOVA as follows (Wiens and Nilsson 2017; Haans, 2018). First, classical ANOVA with factorial design often has large degrees of freedom (for example, 6 dfs for interaction in a 3x4 design). It is therefore not specific and therefore it can be difficult to catch any difference between the averages. Contrast analyzes are more specific in this case because in their simplest form it is done like a t-test (with 1 degree of freedom). Buckless and Ravenscroft (1990) showed that the most important aspect of contrast analysis with factorial design is the comparison of two or more mean set. Second, ANOVA is mainly used to test for significance on main effects and interactions, and these are generated as F values. However, while F values reveal nothing about the direction of effect, effect sizes can also be examined in terms of correlation with contrast analysis. The researcher who wants to examine the effect sizes should pay attention to this when determining the contrast coefficients in whichever direction he wants to compare the effect. In other words; should give the coefficients with positive signs in the direction of the effect he wants to examine. If it is desired to compare the effect in which direction, the positive value comparison coefficients should be given accordingly (Wiens and Nilsson 2017; Haans, 2018). Third, in ANOVA, the mean model needs to be examined to understand non-standard effect sizes (i.e. mean differences), the direction and magnitude of the effect. Contrast analysis is more informative in this sense because the contrast number captures the true mean difference (ie, the non-standardized effect size) for the contrast of interest (Rosenthal and Rosnow 1996; Abelson and Prentice 1997; Rosenthal et al., 1999; Wiens and Nilsson 2017; Haans, 2018).

In this research, while the detailed solution and codes of contrast analysis and its construction in the R program are given; Haans (2018) explained in his research how it is done using test or contrast matrix L and transformation matrix M. SPSS analysis was used in the research using the LMATRIX

and MMATRIX subcommands of the GLM procedure. The focus of the Haans (2018) article is predefined hypotheses regarding the differences between groups or cell tools versus empirical data obtained through psychological experimentation. As in this study, contrast analysis instead of complex interactions obtained with traditional ANOVA (Bek et al., 1988; Efe et al., 2000); with specific questions formed by hypotheses, the researcher can be relieved of these burdens. This article will therefore be able to make a modest contribution to making the technique more accessible to use. As seen in this study, the goal is to test hypotheses that are not captured by a typical ANOVA and to utilize the flexibility of contrast analysis.

4. Conclusions and Recommendations

As a result, contrast analysis carries the weights of one or more means and combines them into one or two sets and compares the groups of means that it weights by giving the appropriate coefficients. In this research, how to compare and interpret different means with contrast analysis is shown in practice. In the study, if Azeri varieties with A main effect were selected, Ağdaş 3 gave better results than Ağdaş 17 in terms of fiber fineness. In the B main effect, the quadratic effect was found to be significant, fiber fineness; Because it had a larger average in 2003, that is, thicker fiber was obtained in 2003. According to the interaction effect, the fiber fineness values in 2003 were higher than the effect in 2004 and 2002, since the quadratic effect was significant in local varieties. However, since the linear effect was found to be significant in the Azeri variety, the effect was greater in 2002 and 2004. In the light of all these results, It is expected that this gap in the literature will be filled with this original study, which contains detailed information on the use of contrast, which is little known in our country but is quite common in foreign literature.

Using planned comparison, it is explained how researchers can test their specific questions for their mean group through contrasts. It is expected that this gap in the literature will be filled with this original study, which contains detailed information on the use of contrast, which is little known in our country but is quite common in foreign literature. At the same time, it is aimed to find more rational results by increasing the field of use of this analysis, thanks to its advantageous use compared to post-hoc comparisons, known as unplanned comparisons. For this reason, it is thought that it will be a very useful resource for researchers who want to analyze the mean differences using contrast with direct guidance, with its use in appropriate data sets in different research areas.

Acknowledgements

This study is summarized from the PhD thesis.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Abdi, H., Edelman, B., Valentin, D., and Dowling, W.J. (2009). *Experimental Design and Analysis for Psychology*. New York, USA, Oxford: Oxford University Press.
- Abelson, R. P., and Prentice, D. A. (1997). Contrast tests of interaction hypothesis. *Psychological Methods*, 2(4), 315–328. <https://doi.org/10.1037/1082-989X.2.4.315>
- Bek, Y., and Efe, E. (1988). *Araştırma ve Deneme Metodları I*. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Ders Kitabı No: 71, Ç.Ü Ziraat Fakültesi Ofset ve Teksir Atölyesi, Adana, 395 s.
- Bird, K.D. (2002). Confidence intervals for effect sizes in analysis of variance. *Educational and Psychological Measurement*, 62,197-226. <https://doi.org/10.1177/0013164402062002001>
- Cohen, J., Cohen, P., West, S.G., and Aiken, L.S. (2013). *Applied Multiple Regression/Correlation Analysis for the Behavioral Sciences*. Oxford: Routledge.
- Çanga, D., Efe, C. (2017). Using Contrasts in One-Way Analysis of Variance with Control Groups and an Application. *Journal of Agricultural Science and Technology A: David Publishing*: 474-478. USA. <https://doi.org/10.17265/2161-6256/2017.07.003>
- Çanga, D. (2018). *Use of Contrast in the Comparison of the Means* (Ph.D Thesis) Kahramanmaraş Sütçü İmam University, The Institute of Natural Sciences, Kahramanmaraş, Turkey.
- Çanga, D., Yenipınar, A., Karaokur, Ö., Önem, A., and Efe, E. (2019). Contrast Analysis on Single Factorial Studies and Solution with SPSS. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 2(1), 1-6. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/bsengineering/issue/42084/469694>
- Çelik, Ş., and Yılmaz, F.C.O. (2015). Investigation by Different Orthogonal Methods of Body Sizes of Turkish Spotted Horses According to Age Group. *COMU Journal of Agriculture Faculty*, 3(1), 81-87.
- Darlington, R. B., and Hayes, A.F. (2016). *Regression Analysis and Linear Models: Concepts, Applications, and Implementation*. New York: Guilford Publications.
- Dubcowsky, J. (2015). Orthogonal Contrasts. Retrieved from <http://www.plantsciences.ucdavis.edu/agr205/>, (Accessed date:14.10.2021).
- Efe, E., and Çanga, D. (2017). Sub-group Contrast Analysis in Single Factor Studies and Application to Cotton Data. *KSU Journal of Agriculture and Nature*, 20, 154-159. <https://doi.org/10.18016/ksudobil.349183>
- Efe, E., Bek, Y., and Şahin, M. (2000). *SPSS'te Çözümleri ile İstatistik Yöntemler II*. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Rektörlüğü Yayın No: 73, Ders Kitapları, Yayın No:9, K.S.Ü.
- Efe, L., Killi, F., and Mustafayev, S.A. (2004). Performance evaluation of some earlier yielding mutant cotton (*Gossypium* spp.) varieties in the East Mediterranean Region of Turkey. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 7(5): 689-697. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2004.689.697>
- Howell, D.C. (2016). Contrasts on Means in R. Retrieved from <https://www.uvm.edu/~dhowell/StatPages/R/ContrastsInR.html>, (Accessed date:14.10.2021)

- Haans, A. (2018). Contrast Analysis: A Tutorial. *Practical Assessment, Research & Evaluation*, 23(9). Available online: <http://pareonline.net/getvn.asp?v=23&n=9>, <https://doi.org/10.7275/7dey-zd62>
- Karpinski, A. (2006a). Chapter 5 Contrasts for one-way ANOVA. Retrieved from https://marekrychlik.com/sites/default/files/05_contrasts1.pdf, (Accessed date:14.10.2021)
- Karpinski, A. (2006b). Chapter 6 Planned Contrasts and Post-hoc Tests for one-way ANOVA, Retrieved from http://pirun.ku.ac.th/~faasatp/734462/data/06_contrasts2.pdf, (Accessed date:14.10.2021)
- Karpinski, A. (2006c). Chapter 7 Factorial ANOVA: Two-way ANOVA. http://moderngraphics11.pbworks.com/w/file/fetch/36076148/07_Factorial1.pdf, (Accessed date:14.10.2021)
- Keppel, G., and Wickens, T.D. (2004). Design and Analysis Chapter 13: The Analysis of Interaction Comparisons. <http://www.skidmore.edu/~hfoley/Handouts/K.Ch13.notes.pdf>, (Accessed date:14.10.2021)
- Keppel, G. (1973). *Design and analysis: A researchers' handbook*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- Logan, M. (2010). Factorial ANOVA. *Biostatistical Design and Analysis Using R* (pp. 313–359). <https://doi.org/10.1002/9781444319620.ch12>
- Özdamar, K. (1999). *Package programs and statistical data analysis*. Eskişehir: Nisan Kitabevi.
- R Development Core Team (2021). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: the R Foundation for Statistical Computing. ISBN: 3-900051-07-0. Available online at <http://www.R-project.org/>.
- Rosenthal, R., Rosnow, R.L., and Rubin D.B. (1999). *Contrasts and effect sizes in behavioral research*. Cambridge, England: Cambridge University Press.
- Rosenthal, R., and Rosnow, R. (1985). *Contrast analysis: Focused comparisons in the analysis of variance*. Cambridge, England: Cambridge University Press.
- Rosnow, R.L., Rosenthal, R., and Donald, B.R. (2000). Contrasts and correlations in effect-size estimation. *Psychological Science* 11(6), 446-453. <https://doi.org/10.1111/1467-9280.00287>
- Rosnow, R.L., and Rosenthal, R. (1996). Contrasts and interactions redux: Five easy pieces. *Psychological Science*, 7, 253-257. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9280.1996.tb00369.x>
- Shavelson, R.J. (2016). *Statistical reasoning for the behavioral sciences*. (N. Güler, Trans.). Pegema: Ankara. (Original work published 1988).
- Thompson, B. (1990). *Planned versus Unplanned and Orthogonal versus Nonorthogonal Contrasts: The Neo-Classical Perspective*. The Annual Meeting of the American Educational Research Association, Roston, MA. p.49.
- Wiens, S., Nilsson, and M.E. (2017). Performing contrast analysis in factorial designs: From NHST to confidence intervals and beyond. *Educational and Psychological Measurement*, 77(4), 690-715. <https://doi.org/10.1177/0013164416668950>
- Zieffler, A.S., Harring, J.R., and Long, J.D. (2011). *Comparing groups: Randomization and bootstrap methods using R*: John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118063682>

Türkiye’de İller Bazında Elektrikli Araç Şarj İstasyonu Altyapısı: Ölçevler Aracılığıyla Analizi

Recep ÇAKMAK^{1*}, Abdullah TURAN²

Öz

Fosil yakıtların tükenebilir ve çevreye zararlı oluşları, sürdürülebilir ve daha temiz bir çevre oluşturma hedefleri ve batarya teknolojilerindeki gelişmeler fosil yakıtlarla çalışan geleneksel içten yanmalı motorlarla sahip araçlar yerine elektrikli araçlara yönelimi beraberinde getirmiştir. Özellikle son beş yılda elektrikli araç (EA) satışları artış göstermiştir ve önümüzdeki yıllarda bu artışın artarak devam edeceği öngörülmektedir. Artan elektrikli araç sayısı, elektrikli araç şarj istasyonu ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Stratejik planlamalar yapabilmek, yatırımcılara yol gösterebilmek ve elektrikli araç müşterilerine uygun altyapıyı sağlayabilmek için her yöredeki elektrikli araç şarj istasyonu altyapısının detaylı olarak analiz edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye’deki elektrikli araç şarj istasyonu altyapısının iller bazında niceliksel durumu ele alınmıştır ve EA şarj istasyonu altyapısının değerlendirilmesine yönelik iki yeni ölçev önerilmiştir. Bu bağlamda EA şarj istasyonu altyapısının değerlendirmesinde kullanılan literatürdeki ölçevler ve bu çalışmada önerilen ölçevler aracılığıyla EA şarj istasyonu durumu tablolar ve bilgi grafiği (infografik) haritaları ile sunulmuştur. Türkiye’nin 81 ili EA şarj istasyonu altyapısı değerlendirme ölçevleri bakımından karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen ve sunulan bulguların, elektrikli araç müşterilerine, elektrikli araç şarj istasyonu yatırımcılarına ve elektrikli araçların yaygınlaşması için strateji belirleyecek hükümet ve diğer kamu kuruluşlarına faydalı olacağı öngörülmektedir. Ayrıca, EA şarj istasyonu altyapısında meydana gelecek gelişmelerin ve iyileştirmelerin 2020 yılına göre kıyaslanması ve gelişme hızının takip edilebilmesi için bu yayın referans bir çalışma olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Bilgi grafikleri, Elektrikli araçlar, Ölçevler, Şarj istasyonu, Türkiye.

Electric Vehicle Charging Station Infrastructure on the Basis of Provinces in Turkey: Analysis through the Metrics

Abstract

The fact that fossil fuels are exhaustible and harmful to the environment, the goals of constituting a sustainable and cleaner environment, and developments in battery technologies have led to a tendency towards electric vehicles instead of the vehicles which have traditional internal combustion engines working with fossil fuels. Especially in the last five years, electric vehicle (EV) sales have increased, and this increase is expected to continue increasing in the coming years. The increasing number of electric vehicles leads to the need for EV charging stations. To make strategic plans, to guide investors and to provide the appropriate infrastructure for the electric vehicle customers, the infrastructure of electric vehicle charging stations in each region needs to be analyzed in detail. In this study, the quantitative situation of the electric vehicle charging station infrastructure on the basis of provinces in Turkey as of the end of 2020 is discussed and two new metrics which use to evaluate EV charging station infrastructure are proposed. In this context, the EV charging station status is presented with tables and infographic maps through the metrics in the literature used in the evaluation of the EV charging station infrastructure and the metrics proposed in this study. 81 provinces of Turkey are compared and presented in terms of EV charging station infrastructure through the metrics. It is foreseen that the obtained and presented findings in this study will be beneficial to electric vehicle customers, electric vehicle charging station investors, the government and other public institutions that could be developed the strategy to increase the proliferation of electric vehicles. In addition, this publication might be used as a reference study to track the pace of improvements in the EV charging station infrastructure and to compare the improvements with 2020.

Keywords: Infographics, Electrical vehicles, Metrics, Charging station, Turkey.

¹Gümüşhane Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane, Türkiye, rcakmak@gumushane.edu.tr

²Gümüşhane Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Gümüşhane, Türkiye, 1908161015@ogr.gumushane.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6467-6240> ²<https://orcid.org/0000-0002-3340-0735>

1. Giriş

Fosil yakıtlar ulaşım, ısınma, elektrik üretimi gibi sektörlerde yaygın ve baskın olarak kullanılan enerji kaynaklarıdır (IEA 2020a; Ritchie ve Roser, 2020). Bununla birlikte, tükenbilir kaynaklardan elde edilen fosil yakıtların kaynak itibarıyla her ülkede bulunmayışı ve en önemlisi enerjiye dönüştürülme aşamalarında çevreyi kirleterek küresel boyutta sorunlara yol açması insanoğlunun gerekli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesine neden olmuştur. Zira yaşadığımız dünya gün geçtikçe fosil yakıtların etkisiyle kirlenmekte ve dünya genelinde sera gazı salınımları her geçen gün artmaktadır. Sera gazı salınımları, küresel ısınmayı ve tabiatın dengesinin bozulmasını beraberinde getirmektedir. Bu endişe verici durumdan çıkmak için sera gazı salınımlarının azaltılması en önde gelen ve en fazla üzerinde durulması gereken bir durum olarak karşımıza çıkmıştır (Demirbaş ve Aydın, 2020; Erdoğan, 2020).

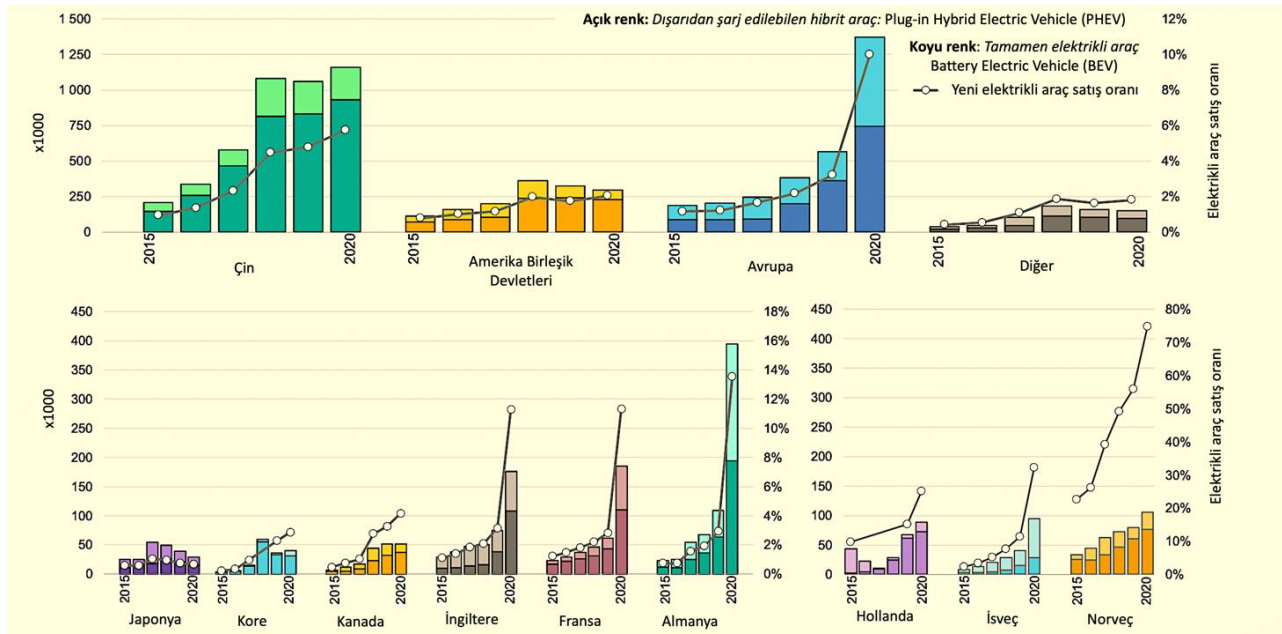
Fosil yakıtların en çok kullanıldığı yerlerden biri olan içten yanmalı motorlar günümüzde tekerlekli kara taşıtlarının neredeyse tamamında kullanılmaktadır. 2019 verilerine göre dünyadaki toplam CO₂ salınımının yaklaşık %24'ü ulaşımdan kaynaklanmaktadır (IEA, 2020b). Türkiye'de ise 2018 yılında ulaşımdan kaynaklı CO₂ salınım miktarı toplam salınan CO₂ miktarının %23,1'ini oluşturmaktadır (TUIK, 2020). Hal böyle olunca karbon salınımlarının azaltılması için atılması gereken adımlardan biri de fosil yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlara sahip araçlar yerine doğayı kirletmeyen ve verimli motorlarla tahrik edilen araçların kullanılmasını sağlamaktır. Sera gazı salınımı yapmayan, temiz ve içten yanmalı motorlara nazaran çok daha verimli olan elektrik motorlarını kullanan elektrikli araç teknolojisi tüm dünyada son yıllarda hızla gelişmektedir. Esasında elektrikli araçların ortaya çıkışı ve kullanımı içten yanmalı motorlu araçların tarihinden daha eskiye dayanmaktadır. Öyle ki; 1835 yılında Straitingh tarafından Hollanda'da geliştirilen, daha sonra Avrupa ve Amerikalı şirketler tarafından üretilip satılan elektrikli araçların sayısının 1900'lü yılların başında Amerika'daki benzinli araç sayısından daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şenlik, 2015). Ancak gerek ilk elektrikli araçların menzil problemi, gerekse içten yanmalı motorların ve fosil yakıt şirketlerinin küresel pazarda baskın bir rol alması elektrikli araçların macerasını 1930'lu yıllarda sona erdirmiştir. Fakat tarihler 1960'lı yılları gösterdiğinde fosil yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorların hava kirliliğine yol açması ve petrol krizi neticesinde elektrikli araçlar tekrar gündeme gelmiştir (Kerem, 2014).

Çevre dostu olan elektrikli araçlara yönelik devlet teşvikleri sonucunda ilk olarak hibrit araçlar piyasada yer almıştır. Ardından Tesla Motors şirketi 2006 yılında ürettiği elektrikli aracın lityum-iyon pil batarya ile menzilin arttırması sonucu elektrikli araçların kullanılabilirliğini göstermiş ve diğer içten yanmalı motor üreticileri de 1980'li yıllardan beri başlattıkları elektrikli araç üretimi ve elektrikli araç araştırma geliştirme çalışmalarına hız vermişlerdir. Elektrikli araç üretimi konusunda

mevcut geleneksel araç üreticilerinin aldığı mesafenin yanı sıra birçok ülkenin elektrikli araçlara yönelik politikaları ve hedefleri de oluşmaya başlamıştır. Örneğin petrol rezervi bakımından önde gelen ülkelerden biri olan Rusya Federasyonu, elektrikli araçların yaygınlaşması için 2015 yılında tüm akaryakıt istasyonlarına elektrikli araç şarj cihazı yerleştirme zorunluluğu getirmiştir (Uyar, 2015).

Türkiye de elektrikli araç konusunda radikal ve önemli bir adım atarak doğuştan elektrikli araç üretimi projesini hayata geçirmek üzere TOGG (Türkiye'nin Otomobili Girişim Grubu) oluşturulmuştur. TOGG, 2022 yılında doğuştan elektrikli C segmentinde sportif amaçlı otomobil üretmeyi amaçlamakta ve 2022 yılı sonunda üretim bandından indirmeyi hedeflemektedir. Geliştirilip üretilecek elektrikli araç akıllı ekosisteme sahip olan ve oluşturulan ekosisteme bağlanabilen, entegre olabilen bir yapıda olacaktır (TOGG, 2021). Elektrikli araçların işlevlerini yerine getirebilmesi için bir şarj altyapısı ile birbirini tamamlaması gerekmektedir. Bu bakımdan elektrikli araçlar ve şarj istasyonları birbirlerini tamamlayan bir ekosistemdir, biri olmadan diğerinin varlığı işlev oluşturamamaktadır (Köksal vd., 2021).

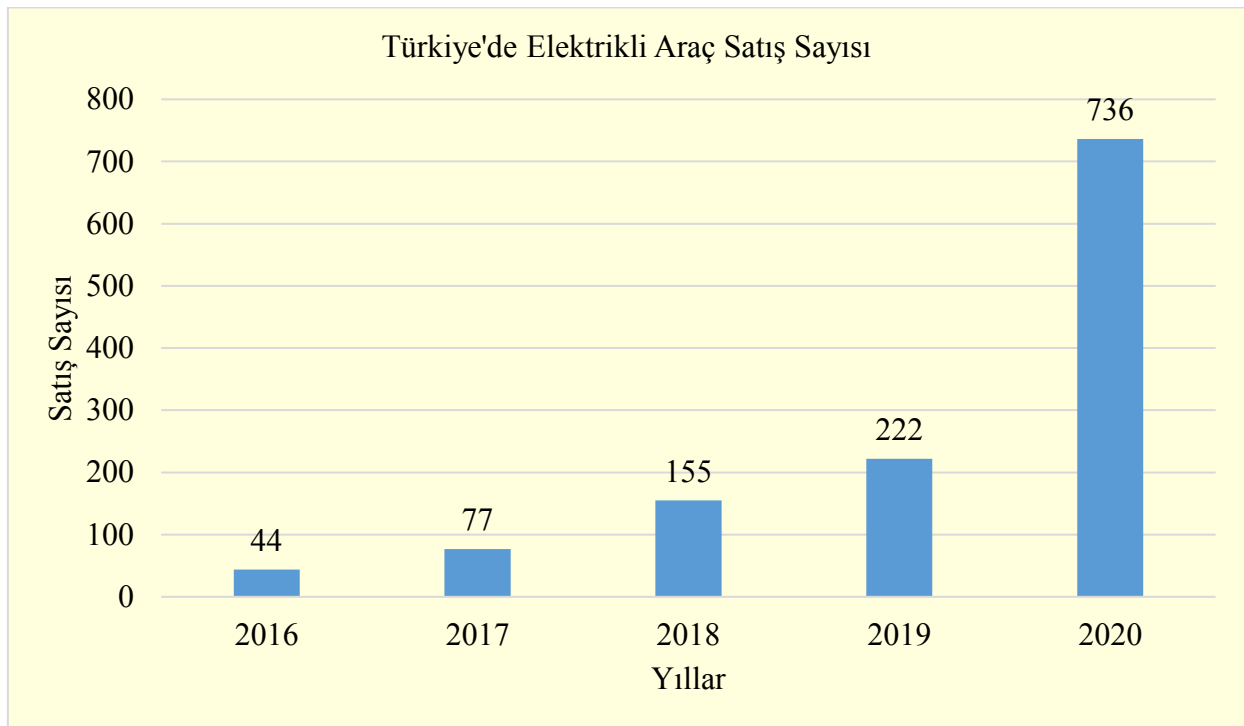
Dünya genelinde satılan elektrikli araç sayısı son 10 yılda ivmelenme sağlamış olup, geleceğe dönük projeksiyon ve öngörülerde bu ivmelenmenin daha da artacağı vurgulanmaktadır. On yıllık hızlı büyümenin ardından, 2020'de küresel elektrikli otomobil stoku, 2019'a göre %43'lük bir artışla 10 milyona ulaşmıştır.



Şekil 1. Dünya genelinde önde gelen ülke ve bölgelerde tescil edilen elektrikli araç sayıları ve satış oranları ((IEA, 2021)'den uyarlanmıştır).

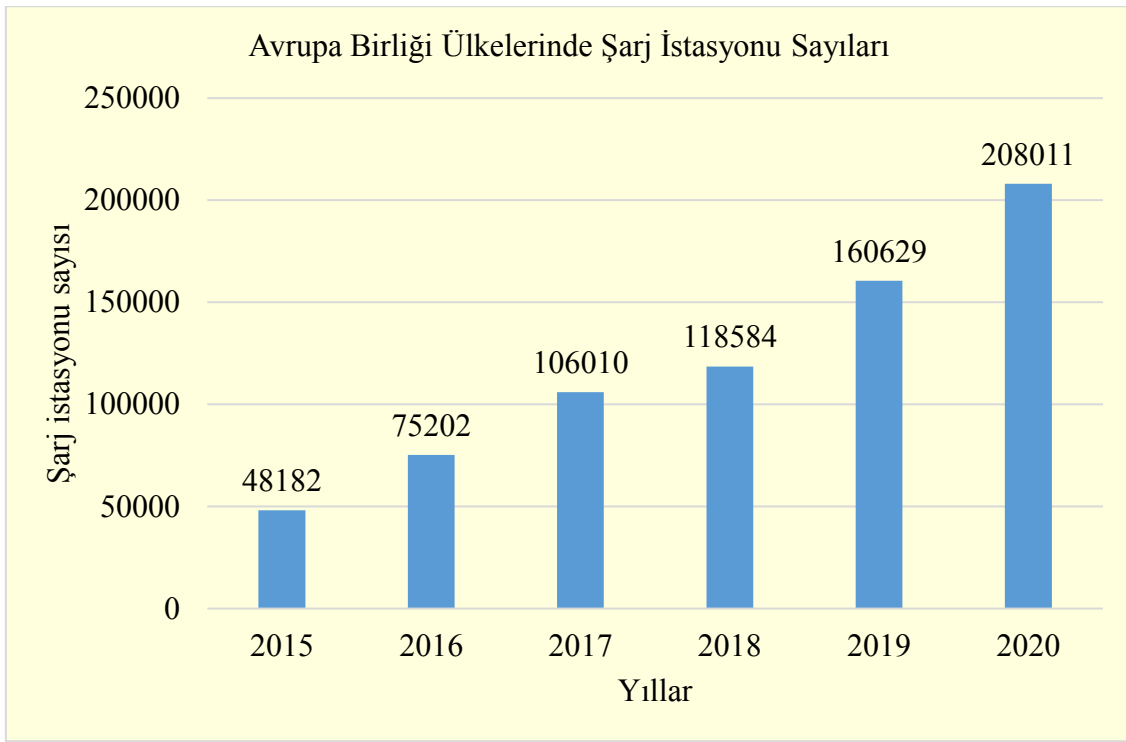
Tamamen elektrikli araçlar (BEV-Battery Electric Vehicle), 2020 yılında yeni elektrikli otomobil kayıtlarının ve toplam elektrikli araçların üçte ikisini oluşturmaktadır. 4,5 milyon elektrikli otomobille Çin, en büyük elektrikli araç filosuna sahip olsa da Şekil 1'den görüleceği üzere 2020'de Avrupa en büyük yıllık artışa sahip olmuştur ve 3,2 milyon elektrikli araca ulaşmıştır (IEA, 2021).

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de de tamamen elektrikli araçların satış rakamları son beş yılda artış göstermiştir. Şekil 2'de 2016-2020 yıllarında Türkiye'de satılan tamamen elektrikli araç (BEV-Battery Electric Vehicle) satış rakamları yer almaktadır. Şekil 2'den görüleceği üzere tamamen elektrikli araç satışları 2016-2020 yılları arasında %94 artarak 2020 yılında 736 adet rakamına ulaşmıştır.



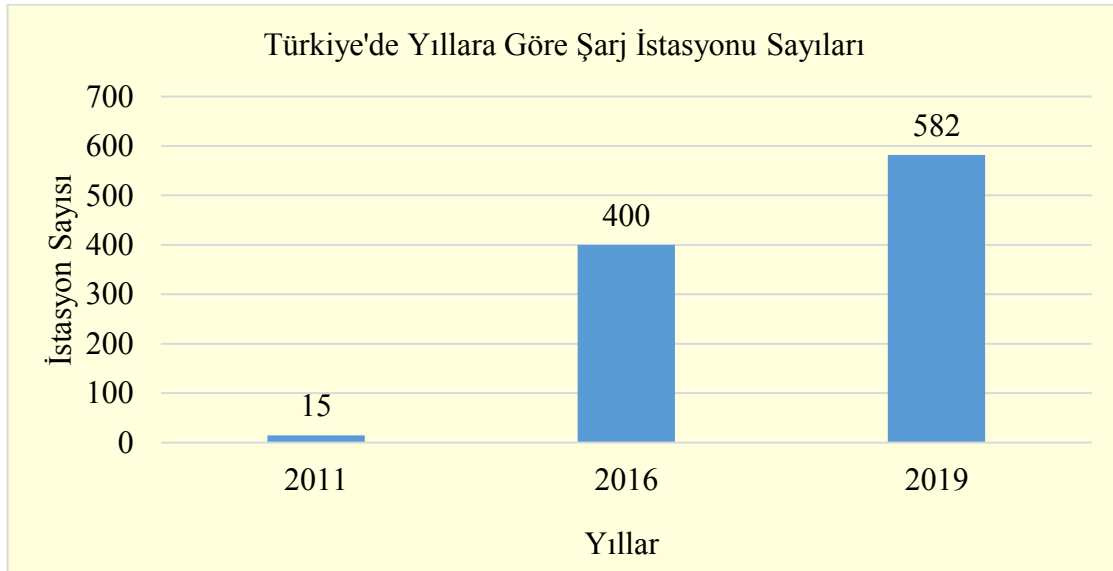
Şekil 2. Türkiye'de elektrikli araç satış sayısı (TEHAD, 2021).

Elektrikli araçların tüm dünyada olduğu gibi (IEA,2021) ülkemizde de çok kısa bir süre içerisinde önemli bir noktaya geleceği, 2030 yılı sonunda Türkiye'deki elektrikli araç sayısının 2,5 milyon seviyesine çıkacağı öngörülmektedir (Saygın ve ark., 2021). Elektrikli araç satış rakamları ve gelecekteki elektrikli araç satış sayısı öngörülmesi elektrikli araçların işlevselliğinin söz konusu olabilmesi için gerekli olan elektrikli araç şarj istasyonlarının kurulumlarındaki artışı da beraberinde getirmiştir. Şekil 3'te Avrupa Birliği ülkelerindeki şarj istasyonu sayılarının 2015-2020 yılları arasındaki değişimi yer almaktadır.



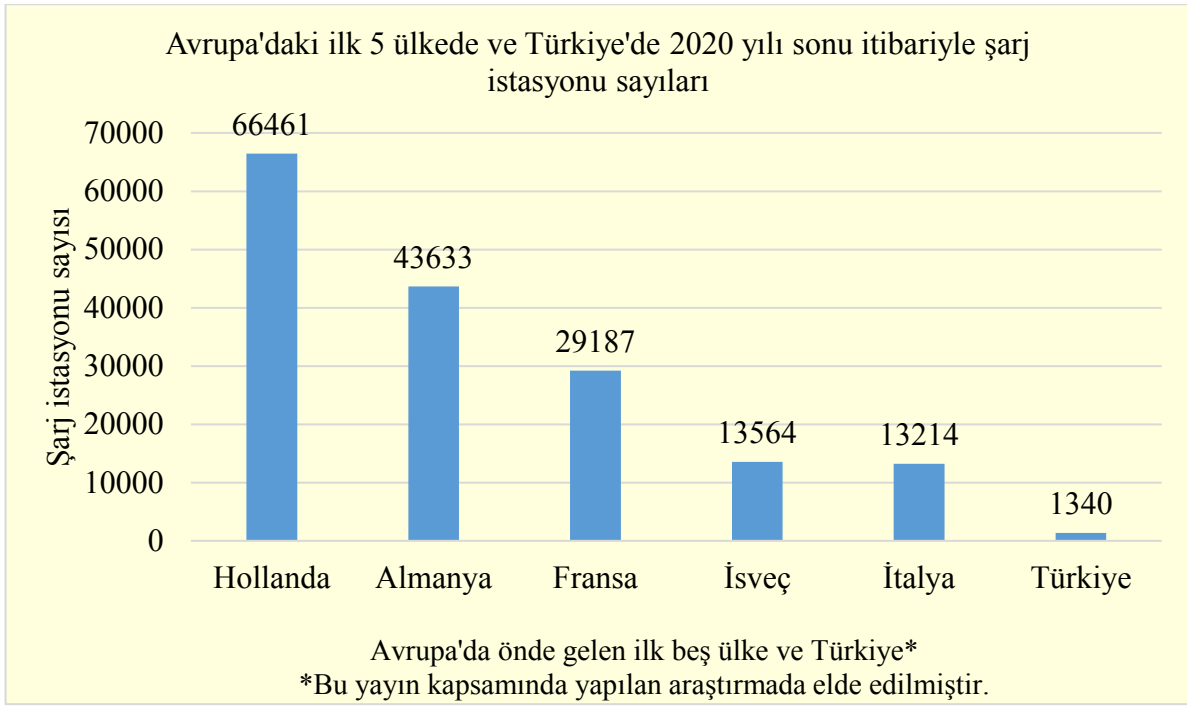
Şekil 3. Avrupa birliği ülkelerinde şarj istasyonu sayıları (EAFO, 2021).

Ülkemizde çeşitli firmalar tarafından birçok elektrikli araç şarj istasyonu kurulumu yapılmıştır ve bu yatırımlar artarak devam etmektedir. Şekil 4'te Türkiye'de kurulumu yapılan şarj istasyonlarının yıllara göre değişimi yer almaktadır.



Şekil 4. Türkiye'de yıllara göre şarj istasyonu sayıları (TEHAD, 2020).

Şekil 5'te 2020 yılı sonu itibariyle Avrupa'da önde gelen ilk 5 ülkedeki şarj istasyonu sayıları ve bu çalışmada yapılan araştırma sonucu 2020 yılı itibariyle Türkiye'deki elektrikli araç şarj istasyonu verileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5. Avrupa'daki ilk 5 ülkede ve Türkiye'de 2020 yılı sonu itibariyle şarj istasyonu sayıları (EAFO, 2021).

Elektrikli araç (EA) ve EA şarj istasyonlarının geçmişten günümüze gelişimini gösteren yukarıdaki grafikler ve öngörüler (IEA, 2021; Saygın ve ark., 2021) EA şarj istasyonlarına olan ihtiyacın artacağını göstermektedir. Bu nedenle bazı ülkeler artan şarj istasyonu talebini karşılamaya dönük çeşitli hedefler belirlemiştirlerdir. Örneğin, Almanya her 10x10 km'lik şebekede en az bir adet 20 kW'lık şarj cihazı ve her 20x20 km'lik şebekede en az bir adet 55 kW'lık şarj cihazının olmasını, 2030 yılında ise 1 milyon elektrikli araç şarj noktasının hazır hale gelmesini hedeflemektedir (BMVI, 2020; Kasnatscheew, 2020). Öte yandan Avrupa Birliği her 10 EA için 1 şarj istasyonu önermektedir (ECA, 2021). Görüleceği üzere bu hedefler bazı ölçümlere (metriklere) dayanmaktadır. Ölçev (metrik) bir sisteme ait özelliğin nicel ölçüm derecesidir ve ölçümler, hükümetlerin hedef ve politika belirlemelerine, bu hedeflere yönelik ilerlemelerini ölçmelerine ve hedeflerin yıldan yıla izlenip karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Hesaplanan ölçümlerin bilgi grafikleriyle (infografiklerle) sunumu ise bu ölçümlerin değişimini ve kıyaslanmasını daha kolay ve anlaşılır hale getirmektedir. Nitekim elektrikli araç şarj istasyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda ölçüm bazlı ve bilgi grafikleriyle sunulan çalışmaların olduğu görülmektedir (Hall ve Lutsey, 2020; Jin ve ark., 2021; Matanov ve Zahov, 2020; Mukherjee, 2021).

Hall ve Lutsey tarafından yapılan çalışmada (Hall ve Lutsey, 2020) literatürde EA şarj istasyonlarının durumunu ve şarj istasyonu kurulumu için politika belirlemek için kullanılan 4 tipik ölçüm (metrik) olduğu belirtilmiştir. Bu ölçümler; şarj istasyonu sayısı (ŞİS), ülkenin yüz ölçümü (km²) başına düşen şarj istasyonu sayısı (ŞİS/km²), ülkedeki karayolu uzunluğu başına şarj istasyonu sayısı

(ŞİS/km) ve elektrikli araç başına şarj istasyonu sayısı (ŞİS/EA) olarak tanımlanmıştır. Hall ve Lutsey yaptıkları çalışmada (Hall ve Lutsey, 2020) tipik ölçevler yerine 12 Avrupa ülkesi için 1 milyon kişi başına düşen şarj istasyonu sayılarını (ŞİS/milyon kişi) hesaplayarak bilgi grafikleriyle aktarmışlardır. Bir başka çalışmada (Jin ve ark., 2021) elektrikli araç şarj istasyonu altyapısında önde gelen ülkeler 1 milyon kişiye düşen şarj istasyonu (ŞİS/milyon kişi) metrikleri (ölçevleri) bakımından karşılaştırılmıştır. Matanov ve Zahov, 2020 yılında yaptıkları çalışmada Avrupa Birliği ülkelerindeki EA şarj istasyonu sayısını, şarj istasyonu başına düşen elektrikli araç sayısını, 100 km otoyol başına hızlı istasyonu sayısını ve Bulgaristan'ın şehirlerindeki şarj istasyonu sayılarını gösteren ölçevleri hesaplayarak sunmuşlardır (Matanov ve Zahov, 2020). İrlanda için yapılan çalışmada ise (Mukherjee, 2021) EA şarj noktalarının sayısı, arazi alanı, nüfus, şarj istasyonlarının kapsadığı alanın yarı çapı gibi ölçevlerle incelenerek politika yapıcılara önerilerde bulunulmuştur.

Türkiye'de EA satışları ve EA şarj istasyonları ile ilgili en güncel ve detaylı bilgiler Türkiye Elektrikli ve Hibrid Araçlar Derneği adlı kuruluşun web sitesinde (www.tehad.org) yer almaktadır. Ancak burada il bazlı detaylı bilgiler, bilgi grafikleri ve ölçevler yer almamaktadır. Türkiye'deki EA şarj istasyonları ile ilgili literatür incelendiğinde ise EA şarj istasyonu altyapısına yönelik sınırlı sayıda çalışmanın söz konusu olduğu söylenebilir. EA ve EA şarj istasyonlarının altyapısının incelenmesine yönelik 2015 yılında yapılan çalışmada (Polat ve ark., 2015) Türkiye'deki EA şarj istasyonlarının durumuna ilişkin niteliksel ve niceliksel bilgiler İstanbul Avrupa yakası, diğer bölgeler ve dağılımı bilinmeyen şekilde üç kategoride incelenerek bu üç kategori kapsamında toplam kaç adet şarj istasyonunun olduğu bilgisi aktarılmıştır. EA ve EA şarj istasyonlarının altyapısını inceleyen, Türkiye'deki elektrikli araçları ve şarj altyapılarının durumunu ele alan güncel bir yayında (Gönül ve ark., 2021) Türkiye'de satılan elektrikli araç modelleri ve şarj altyapısına ilişkin bilgiler verilmiştir. Ancak söz konusu çalışmada illere göre EA şarj istasyonu sayıları güncel değildir ve sadece EA şarj istasyonu sayısına dayalı bilgi grafiği yer almaktadır. Literatür incelendiğinde görüleceği üzere, Türkiye'deki EA şarj istasyonu altyapısına yönelik sınırlı sayıda ve güncel bilgi içermeyen yayınlar söz konusudur. Bununla birlikte literatür incelendiğinde Türkiye'nin 81 ili için uluslararası literatürde yer alan ölçevlere dayalı, iller bazında detaylı analiz ve verilere rastlanamamıştır.

Bu makalede Türkiye'deki EA şarj istasyonlarının altyapısına dair ölçevlere dayalı bilgi grafikleriyle iller bazında güncel ve kapsamlı bir analiz amaçlanmaktadır. Bu çalışmada sadece şarj istasyonu sayısına dayalı ölçev ile değil, illerdeki geleneksel içten yanmalı motorlarla çalışan araç sayısı, nüfus ve elektrik tüketimi verilerine dayalı oluşturulan ölçevlere dayalı bilgi grafikleri (infografikler) aracılığıyla Türkiye'deki 81 ilin EA şarj istasyonu altyapısına ait güncel ve kapsamlı bilgiler sunulmaktadır. Bu bağlamda 2020 Aralık sonu itibarıyla Türkiye'deki EA şarj istasyonlarının illere göre dağılımı incelenmiş, Türkiye'nin 81 ilindeki EA şarj istasyonu sayısı ayrıntılı olarak

verilmiş ve Türkiye iller haritası üzerinde EA şarj istasyonlarının altyapısına yönelik hesaplanan ölçeklerin sonuçları bilgi grafikleri olarak sunulmuştur. Literatürde var olan ölçekler kullanılarak Türkiye'nin 81 ili için 2020 yılı sonu itibariyle EA şarj istasyonu altyapısının bilgi grafikleriyle haritalar üzerinde sunulması, elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu ölçeğinin ve içten yanmalı geleneksel araç başına düşen EA şarj istasyonu sayısı ölçeğinin literatüre önerilmesi bu çalışmanın öne çıkan özgün değerleridir. Elde edilen ve bilgi grafikleriyle sunulan bulguların EA kullanıcılarına, EA şarj istasyonu yatırımcılarına, elektrikli araçların yaygınlaşması için strateji belirleyecek hükümet ve diğer kamu kuruluşlarına faydalı olacağı öngörülmektedir. Ayrıca, önümüzdeki yıllarda EA şarj istasyonu altyapısındaki gelişmelerin 2020 yılına göre kıyaslanması ve gelişme hızının takip edilebilmesi için bu yayın referans bir çalışma olarak kullanılabilir.

Makalenin bundan sonraki bölümleri aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir. İkinci bölümde Türkiye'de iller bazında EA şarj istasyonu altyapısının ölçekler ve bilgi grafikleriyle açıklanmasında kullanılan materyal ve metot açıklanmış, literatürdeki ölçekler ve bu çalışmada önerilen ölçekler tanıtılmıştır. Üçüncü bölümde Türkiye'nin 81 ili için hesaplanan ölçeklerin sayısal karşılıkları Türkiye iller haritasında bilgi grafikleri ve tablolar ile aktarılmıştır. Son bölümde çalışmanın önemi, ölçekler ve ölçeklerden elde edilen bulgulara dayalı sonuçlar yer almaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde Türkiye'de iller bazında elektrikli araç şarj istasyonlarının nitelik ve nicelikleri incelenmektedir. Bu bağlamda, ilk olarak Türkiye'de elektrikli araç şarj istasyonu kurulumu yapan firmaların kurulum yaptıkları şarj istasyonlarının güç değerleri ve 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilindeki şarj istasyonu sayıları ve ait olduğu firmalar tablo ile verilmiştir. Ardından her bir ildeki şarj istasyonlarının sayısı renklendirilmiş harita üzerinde veri grafiği olarak sunulmuştur. Daha sonra elektrikli araç şarj istasyonu alt yapısının değerlendirilmesinde literatürde kullanılan ölçekler matematiksel denklemleriyle açıklanmış ve bu çalışmada önerilen ölçekler tanıtılarak denklemleri verilmiştir.

2.1. Türkiye'de Kurulumu Yapılan EA Şarj İstasyonlarının Nitelikleri

TEHAD (2021b)'e göre Türkiye'de EA Şarj istasyonu kurulumu yapan 5 firma vardır. Bunlar Eşarj, Gersan(G-Charge), Sharz, Voltrun ve ZES'tir (URL-1; URL-2; URL-3; URL-4; URL-5). Ancak bu çalışma kapsamında yapılan araştırmalarda yukarıda ifade edilen 5 firmaya ilave olarak BD Otomotiv (URL-6); Yeşil Güç Enerji (URL-7) ve DMA Oto (URL-8) ile birlikte toplam 8 firmanın Türkiye'de EA şarj istasyonu kurulumu yaptığı tespit edilmiştir. Bunlardan BD Otomotiv ve DMA

Oto, sattıkları veya kiraladıkları elektrikli araçlar için müşterilerine şarj imkânı sağlayan firmalardır (Polat ve ark., 2015). Bu çalışma kapsamında yukarıda ismi geçen 8 şarj istasyonu kurulumu yapan firmanın Türkiye’de kurdukları şarj istasyonları ilgili bilgiler bu firmaların web sayfalarından elde edilmiştir. Araştırma sonucunda derlenen verilere göre Türkiye’de 2020 sonu itibariyle 81 ilde toplam 1340 EA şarj noktasının yer aldığı tespit edilmiştir. Türkiye’de 2020 sonu itibariyle kurulu olan EA şarj istasyonlarının güç değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Türkiye’de 2020 sonu itibariyle kurulu olan EA şarj istasyonlarının güç değerleri

Güç (kW)											
3.7	7.4	22	43	24	45	50	60	100	120	161	175

Türkiye’nin 81 ilindeki kurulu olan EA şarj istasyonlarının detaylı verisi Tablo 2’de yer almaktadır.

Tablo 2. 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye’nin 81 ilindeki şarj istasyonu sayıları ve ait olduğu firmalar

ŞEHİRLER	Şarj İstasyonu Firmaları ve Şarj İstasyonu Sayıları								TOPLAM
	VOLTRUN	ZES	SHARZ	G-CHARGE	BD-OTO	DMA-OTO	YEŞİL GÜÇ ENERJİ	EŞARJ	
ADANA	2	3	2	1				3	11
ADİYAMAN		2	1						3
AFYONKARAHİSAR	1	10		2				1	14
AĞRI		2							2
AMASYA	1	3							4
ANKARA	19	23	14	5				35	96
ANTALYA	8	19	7					10	44
ARTVİN	3	2	2						7
AYDIN	6	8	7					4	25
BALIKESİR	5	3	5						13
BİLECİK	1	2	3						6
BİNGÖL		2							2
BİTLİS		2							2
BOLU	5	5				1		2	13
BURDUR		1							1
BURSA	22	12	8	3		5		6	56
ÇANAKKALE	6	5	2						13
ÇANKIRI	3	2	3						8
ÇORUM		4						1	5
DENİZLİ	5	2	4	1				1	13

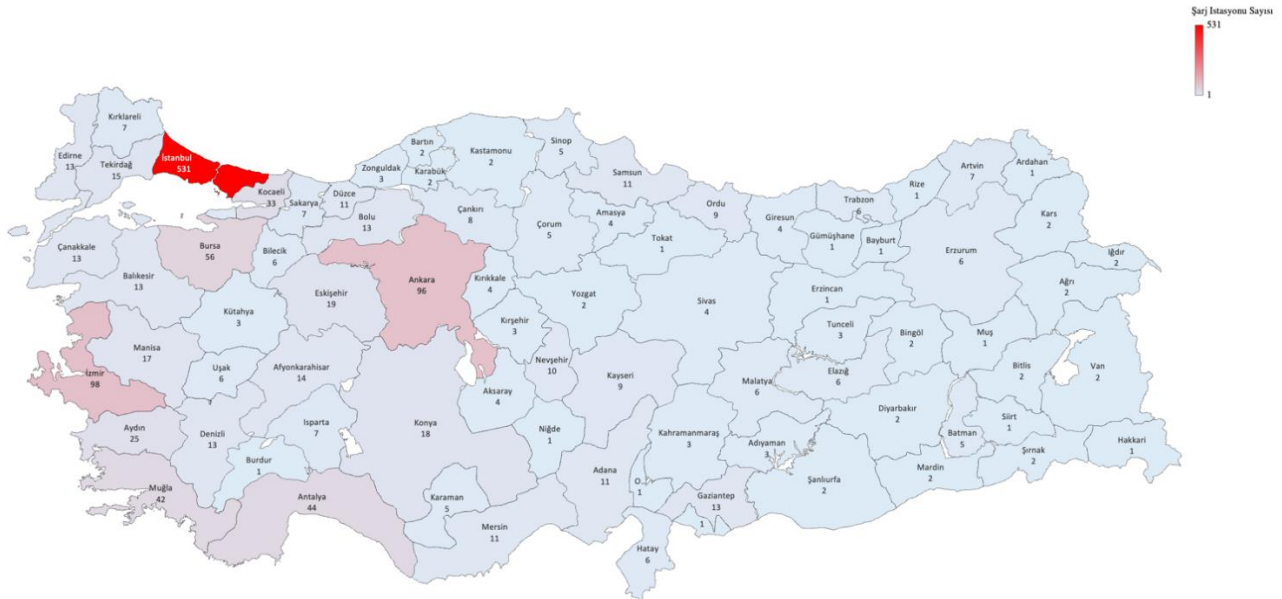
Tablo 2. 2020 yılı sonu itibarıyla Türkiye'nin 81 ilindeki şarj istasyonu sayıları ve ait olduğu firmalar (devam)

DIYARBAKIR		1						1	2
EDİRNE	6	2	3					2	13
ELAZIĞ	2	3	1						6
ERZİNCAN		1							1
ERZURUM		2					3	1	6
ESKİŞEHİR	1	16	2						19
GAZİANTEP	3	2	3					5	13
GİRESUN	2	1	1						4
GÜMÜŞHANE		1							1
HAKKARİ		1							1
HATAY	1	1	1					3	6
ISPARTA	2	2	2	1					7
MERSİN	3	1	3					4	11
İSTANBUL	212	54	95	40	36	13	8	73	531
İZMİR	15	46	12	3			2	20	98
KARS		2							2
KASTAMONU		2							2
KAYSERİ	3	2	3					1	9
KIRKLARELİ	1	4	1	1					7
KIRŞEHİR	1	1	1						3
KOCAELİ	5	9	6	2	1	1	1	8	33
KONYA	6	3	5	2				2	18
KÜTAHYA	1	2							3
MALATYA	2	2	2						6
MANİSA	3	10	3					1	17
KAHRAMANMARAŞ	1	1	1						3
MARDİN		1						1	2
MUĞLA	11	10	11	2		1		7	42
MUŞ		1							1
NEVŞEHİR	2	2	4	1				1	10
NİĞDE		1							1
ORDU	3	2	3					1	9
RİZE		1							1
SAKARYA	2	1	1	1				2	7
SAMSUN	4	3	3					1	11
SİİRT		1							1
SİNOP	2	1	2						5
SİVAS	1	2	1						4
TEKİRDAĞ	5	4	5					1	15
TOKAT		1							1
TRABZON	2	2	1					1	6
TUNCELİ		2	1						3

Tablo 2. 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilindeki şarj istasyonu sayıları ve ait olduğu firmalar (devam)

ŞANLIURFA		1						1	2
UŞAK	1	5							6
VAN		2							2
YOZGAT		2							2
ZONGULDAK	2	1							3
AKSARAY	1	1	1					1	4
BAYBURT		1							1
KARAMAN	2	1	2						5
KIRIKKALE	1	1	2						4
BATMAN	3	2							5
ŞIRNAK		2							2
BARTIN		2							2
ARDAHAN		1							1
İĞDIR		2							2
YALOVA	1	3	1						5
KARABÜK		2							2
KİLİS		1							1
OSMANİYE		1							1
DÜZCE	6	3	2						11
TOPLAM	406	353	243	65	37	21	14	201	1340

Türkiye'nin 81 ilindeki şarj istasyonu verileri, Türkiye iller haritası üzerinde şarj istasyonu sayısının yoğunluğuna göre renkli haritalandırılmış bilgi grafiği olarak Şekil 6'da sunulmuştur. Bu veriler ışığında aşağıda açıklanan ölçeklere ait eşitlikler yardımıyla her bir il için hesaplanan ölçeklere ait sayısal veriler Bulgular ve Tartışma bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

2020 Yılı Sonu İtibariyle Türkiye'nin 81 ilindeki EA Şarj İstasyonu Sayıları**Şekil 6.** 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilindeki EA şarj istasyonu sayıları (EAŞİS).

2.2. Şarj İstasyonu Altyapısının Değerlendirilmesinde Kullanılan Ölçevler

Giriş bölümünde ifade edildiği gibi, sistemlerin durumunu ve gelişimini takip etmek için ölçevler önemli birer araçtır. Ayrıca ölçevler, hükümetlerin hedef belirlemelerine ve bu hedeflerin değişimlerini incelemelerine de olanak sağlamaktadır. Literatürde mevcut olan ölçevler ve bu çalışmada önerilen ölçevler aşağıda tanıtılmaktadır.

2.2.1 EA Şarj İstasyonu Sayısının Nüfusa Oranı (EAŞİS2N)

EA şarj istasyonu sayısının nüfusa oranı (EAŞİS2N) literatürde EA şarj istasyonu altyapısının incelenmesinde kullanılan tipik ölçevlerden biridir (Hall ve Lutsey, 2020; Jin ve ark., 2021; Mukherjee, 2021). EAŞİS2N ölçevi Denklem (1)'de verilmiştir. Bu ölçev yardımıyla, 1 milyon kişi başına düşen EA şarj istasyonu sayısının değerlendirmesi, politika belirlenmesi ve belirlenen politikaların gelişiminin takibi yapılabilmektedir. Denklem (2)'de EAŞİS2N ölçevinin her bir il için nasıl hesaplandığı gösterilmiştir.

Bu çalışma kapsamında nüfus verileri olarak Türkiye'nin 81 ilindeki 2020 yılına ait adrese dayalı nüfus kayıt sistemi sonuçları (TÜİK, 2021a) kullanılmıştır. Türkiye'nin 81 ili için EA şarj istasyonu verileri ve nüfus verileri kullanılarak EAŞİS2N ölçevi hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular Türkiye iller haritası üzerinde bilgi grafiği ve tablo olarak Bulgular ve Tartışma bölümünde sunulmuştur.

$$EAŞİS2N = \frac{\text{Elektrikli araç şarj istasyonu sayısı}}{\text{Nüfus(milyon kişi)}} \quad (1)$$

p , sırasıyla Tablo 2'nin 1. sütununda yer alan illerin plaka numarasını, N_p , p plaka numarasına sahip ilin nüfus sayısını (milyon kişi), x , Tablo 2'deki firmaları ($x = [1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ 8]$) ve $EAŞİS_x^p$, p plaka numarasına sahip ilde x . firmaya ait elektrikli araç şarj istasyonu sayısını temsil etmek üzere her bir il için EAŞİS2N ölçevi aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanabilir:

$$EAŞİS2N_p = \frac{\sum_{x=1}^8 EAŞİS_x^p}{N_p} \quad (2)$$

2.2.2 EA Şarj İstasyonu Sayısının Elektrikli Araç Sayısına Oranı (EAŞİS2EA)

EA şarj istasyonu sayısının EA sayısına oranı (EAŞİS2EA) literatürde EA şarj istasyonu altyapısının incelenmesinde kullanılan tipik ölçevlerden biridir (Hall ve Lutsey, 2020; Jin ve ark., 2021; Mukherjee, 2021). EAŞİS2EA ölçevi Denklem (3)'te verilmiştir. Bu ölçev yardımıyla, EA başına düşen EA şarj istasyonu sayısının değerlendirilmesi, politika belirlenmesi ve belirlenen politikaların gelişiminin takibi yapılabilmektedir.

Bu çalışma kapsamında Türkiye'nin 81 iline ait EA araç sayısına erişilemediğinden dolayı EAŞİS2EA ölçevi Türkiye geneli için hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Bulgular ve Tartışma bölümünde sunulmuştur.

$$EAŞİS2EA = \frac{\text{Elektrikli araç şarj istasyonu sayısı}}{\text{Elektrikli araç sayısı}} \quad (3)$$

2.2.3 EA Şarj İstasyonu Sayısının İçten Yanmalı Araç Sayısına Oranı (EAŞİS2İYAS)

Giriş bölümünde ifade edildiği gibi fosil yakıtların çevreye olumsuz etkileri ve tükenbilir kaynaklar olması içten yanmalı motorlara sahip geleneksel araçlardan elektrikli araçlara doğru bir yönelimi beraberinde getirmiştir. Nitekim öngörü ve projeksiyonlar gelecek yıllarda daha fazla elektrikli araç kullanılacağını göstermektedir (IEA, 2021; Saygın ve ark., 2021). Dolayısıyla gelecek yıllarda içten yanmalı araçların yerini peyderpey elektrikli araçlar alacaktır. Buradan hareketle bu çalışmada 10 bin içten yanmalı araç sayısına düşen EA şarj istasyonu sayısı olarak belirlenen bir ölçev (EAŞİS2İYAS) önerilmiştir. Elektrikli araçlara geçişin ilk olarak otomobiller üzerinden gerçekleşmesi beklendiğinden dolayı bu ölçevde ele alınan içten yanmalı motorlara sahip araç verisi olarak sadece otomobil sayıları kullanılmıştır. EAŞİS2İYAS ölçevi Denklem (4)'te tanımlanmıştır. Bu ölçev ile her bir ildeki EA şarj istasyonu sayılarının değişimi o ilde kayıtlı olan 10 bin içten yanmalı araç (otomobil) sayısına göre değerlendirilebilecek ve yıldan yıla değişimler izlenebilecektir. Bu çalışmada 2020 yılı için illere göre motorlu kara taşıtları sayısı (TÜİK, 2021b) ve EA şarj istasyonu sayıları kullanılarak EAŞİS2İYAS ölçevi Türkiye'nin 81 ili için hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Türkiye iller haritası üzerinde bilgi grafiği ve tablo olarak Bulgular ve Tartışma bölümünde sunulmuştur.

$$EAŞİS2İYAS = \frac{\text{Elektrikli araç şarj istasyonu sayısı}}{\text{İçten yanmalı araç sayısı}(10 \text{ bin})} \quad (4)$$

Denklem (5)'te $EA\dot{S}IS2IYAS$ ölçevidin her bir il için nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. p , sırasıyla Tablo 2'nin 1. sütununda yer alan illerin plaka numarasını, $IYAS_p$, p plaka numarasına sahip ildeki her 10 bin adet içten yanmalı araç sayısını, x , Tablo 2'deki firmaları ($x = [1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ 8]$) ve $EA\dot{S}IS_x^p$, p plaka numarasına sahip ilde x . firmaya ait elektrikli araç şarj istasyonu sayısını temsil etmek üzere her bir il için $EA\dot{S}IS2IYAS$ ölçevidi aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanabilir:

$$EA\dot{S}IS2IYAS_p = \frac{\sum_{x=1}^8 EA\dot{S}IS_x^p}{IYAS_p} \quad (5)$$

2.2.4 EA Şarj İstasyonu Sayısının Elektrikli Tüketimine Oranı ($EA\dot{S}IS2ET$)

Bu çalışmada önerilen bir diğer ölçek ise EA Şarj istasyonu sayısının yıllık faturalanan toplam elektrik tüketimine oranı ($EA\dot{S}IS2ET$) olarak hesaplanan ölçektir. Bu ölçek Denklem (6)'da tanımlanmıştır. $EA\dot{S}IS2ET$ ölçevidi EA şarj istasyonu sayısının TWh cinsinden yıllık faturalanan toplam elektrik tüketimine oranını belirlemektedir. Bu ölçevidin önerilmesinin amacı, EA şarj istasyonlarının yüksek elektrik tüketimine sahip olmasından dolayı, kurulumu yapılan bölgedeki şarj istasyonu sayısının fazlalığının o bölgedeki elektrik tüketimine göre durumunun tespit edilmesidir.

$$EA\dot{S}IS2ET = \frac{\text{Elektrikli araç şarj istasyonu sayısı}}{\text{Elektrik Tüketimi (TWh)}} \quad (6)$$

Denklem (7)'de $EA\dot{S}IS2ET$ ölçevidin her bir il için nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. p , sırasıyla Tablo 2'nin 1. sütununda yer alan illerin plaka numarasını, ET_p , p plaka numarasına sahip ildeki yıllık faturalanan toplam elektrik tüketimini (TWh), x , Tablo 2'deki firmaları ($x = [1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ 8]$) ve $EA\dot{S}IS_x^p$, p plaka numarasına sahip ilde x . firmaya ait elektrikli araç şarj istasyonu sayısını temsil etmek üzere her bir il için $EA\dot{S}IS2ET$ ölçevidi aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanabilir:

$$EA\dot{S}IS2ET_p = \frac{\sum_{x=1}^8 EA\dot{S}IS_x^p}{ET_p} \quad (7)$$

$EA\dot{S}IS2ET$ ölçevidiyle her bir ildeki EA şarj istasyonu sayılarının değişimi o ilin faturalanan elektrik tüketimine göre değerlendirilebilecek ve yıldan yıla oluşan değişimler izlenebilecektir. $EA\dot{S}IS2ET$ ölçevidine ait verilerden hareketle o ildeki elektrik alt yapısının kararlı çalışması ve yeterliliğinin sağlanabilmesi için politikalar oluşturulabilir. Bu çalışma kapsamında $EA\dot{S}IS2ET$ ölçevidi 2020 yılına ait faturalanan elektrik tüketimleri (EPDK, 2021) ve EA şarj istasyonu verileri

kullanılarak Türkiye'nin 81 ili için ve Türkiye geneli için hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Türkiye iller haritası üzerinde bilgi grafiği olarak Bulgular ve Tartışma bölümünde sunulmuştur.

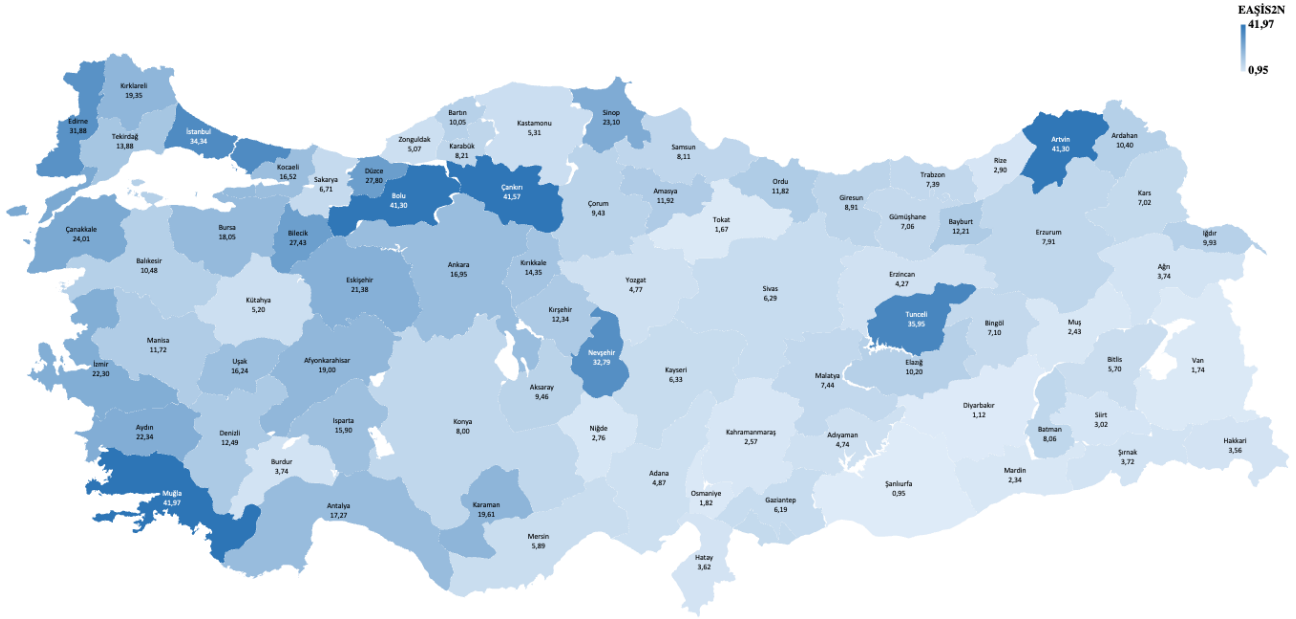
3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde ikinci bölümde tanıtılan ve açıklanan ölçümlere ait hesaplanan sonuçlar bilgi grafikleri ve tablolar ile sunulmuştur. Türkiye'nin tamamına ait iller bazındaki durum renkli haritalandırılmış bilgi grafiklerinde yer aldığından dolayı yayının hacmini arttırmamak için her bir ile ait tüm ölçüm değerleri yerine o ölçüme ait Türkiye'de en önde gelen ilk 5 ile ve en sonda olan 5 ile ait veriler tablolarla aktarılmıştır.

3.1. Türkiye'nin 81 İli için EAŞİS2N Ölçümüne Ait Bulgular ve Bilgi Grafikleri

Türkiye'nin 81 ilinde 1 milyon kişi başına düşen şarj istasyonu ölçümüne (EAŞİS2N) ait yoğunluk haritası aracılığıyla elde edilen bilgi grafiği (infografik) Şekil 7'de yer almaktadır. Harita dikkatle incelendiğinde, 1 milyon kişi başına düşen şarj istasyonu ölçümü en yüksek ilin Muğla olduğu, milyon kişi başına düşen şarj istasyonu ölçümü en düşük olan ilin ise Şanlıurfa olduğu görülmektedir. Buradan hareketle her ne kadar Şekil 6'da yer alan her bir ildeki şarj istasyonu sayısı verisinde İstanbul 531 şarj istasyonu sayısı ile Türkiye'nin birinci ili olarak yer alsa da nüfusa göre en fazla şarj istasyonunun Muğla'da yer aldığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu da illerin şarj istasyonu bakımından değerlendirmesinde salt şarj istasyonu sayısının tek başına bir değerlendirme unsuru olamayacağını göstermektedir. Bu bakımdan EA şarj istasyonu altyapısının yeterliliği ve değerlendirmesinde farklı ölçümlerin göz önünde bulundurulması hususunun önemini ortaya koymaktadır.

2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilinde milyon kişi başına düşen şarj istasyonu sayıları (EAŞİS2N)



Şekil 7. 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilinde milyon kişi başına düşen şarj istasyonu sayıları.

Tablo 3'te Türkiye'de 1 milyon kişi başına düşen EA şarj istasyonu sayıları bakımından illerin sıralamasında ilk 5 ve son 5 ilin isimleri ve EAŞİS2N ölçevlerine ait verileri sunulmuştur. Türkiye'de 1 milyon kişi başına düşen EA şarj istasyonu sayıları bakımından 2020 yılı itibariyle ilk 5 ilin sırasıyla Muğla, Çankırı, Artvin, Bolu ve Tunceli olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 7'deki yoğunluk haritasından da görülmektedir.

Tablo 3. Türkiye'de 1 milyon kişi başına düşen EA şarj istasyonu sayıları bakımından illerin sıralaması.

Sıra	İl Adı	Milyon kişi başına düşen EA şarj istasyonu sayısı (EAŞİS2N)
1	Muğla	41,97
2	Çankırı	41,57
3	Artvin	41,30
4	Bolu	41,30
5	Tunceli	35,95
⋮	⋮	⋮
77	Osmaniye	1,82
78	Van	1,74
79	Tokat	1,67
80	Diyarbakır	1,12
81	Şanlıurfa	0,95

3.2. Türkiye Geneli için EAŞİS2EA Ölçevine Ait Bulgular

2020 yılı itibariyle %100 elektrikli araç sayısına ait veri elde edilememiştir. Bu nedenle Türkiye İstatistik Kurumu'nun verileri arasında yer alan Elektrikli-Hibrit araç sayısı kullanılarak EA başına düşen şarj istasyonu ölçevine ait bulgu hesaplanmıştır.

TÜİK verilerine göre (TÜİK, 2021) 2020 yılı itibariyle elektrikli-hibrit kategorisinde kayıtlı otomobil sayısı 36487'dir. 2020 yılı itibariyle bu çalışmada toplanan veriye göre toplam EA şarj istasyonu sayısı 1340 olduğuna göre Türkiye'de elektrikli-hibrit kategorisindeki EA başına düşen şarj istasyonu sayısı 0,036 olarak hesaplanmıştır. Avrupa birliği tarafından her 10 EA için 1 EA şarj istasyonu önerisi dikkate alındığında ise; Türkiye'de her 10 EA (Hibrit dahil) başına 0,36 EA şarj istasyonu düşmektedir. Ancak yukarıda ifade edildiği gibi elde edilen EA verisinin içerisinde hibrit araçlar da yer aldığından %100 EA başına düşen EA şarj istasyonu sayısının daha fazla olduğu aşikardır, ancak %100 EA verisi elde edilemediğinden net bir rakam verilememiştir.

3.3. Türkiye'nin 81 İli için EAŞİS2İYAS Ölçevine Ait Bulgular ve Bilgi Grafikleri

Türkiye'nin 81 ilinde 10 bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu sayısını gösteren EAŞİS2N ölçevine ait veriler yoğunluk haritası aracılığıyla bilgi grafiği olarak Şekil 8'de sunulmuştur. Haritaya bakıldığında, 10 bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu ölçeği en yüksek ilin Tunceli olduğu, on bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu ölçeği en düşük olan ilin ise Tokat olduğu görülmektedir. Buradan hareketle mevcut içten yanmalı otomobil kategorisindeki araçların tamamının elektrikli araca dönüşeceği öngörüsüyle 2020 yılı sonu itibariyle Tunceli'nin araç başına en fazla şarj istasyonuna sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4'te 10 bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu sayısını bakımından Türkiye'deki 81 ilin sıralamasında ilk 5 ve son 5 ilin isimleri ve EAŞİS2İYAS ölçevlerine ait verileri sunulmuştur. Türkiye'de 10 bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu sayısı bakımından ilk 5 il sırasıyla Tunceli, Hakkâri, Şırnak, Artvin ve Çankırı olarak tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 8'deki yoğunluk haritasından da görülmektedir.

2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilinde kayıtlı 10 bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu sayısı (EAŞİS2İYAS)



Şekil 8. 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye'nin 81 ilinde kayıtlı 10 bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu sayıları.

Tablo 4. EAŞİS2İYAS ölçevi bakımından Türkiye'deki illerin sıralaması

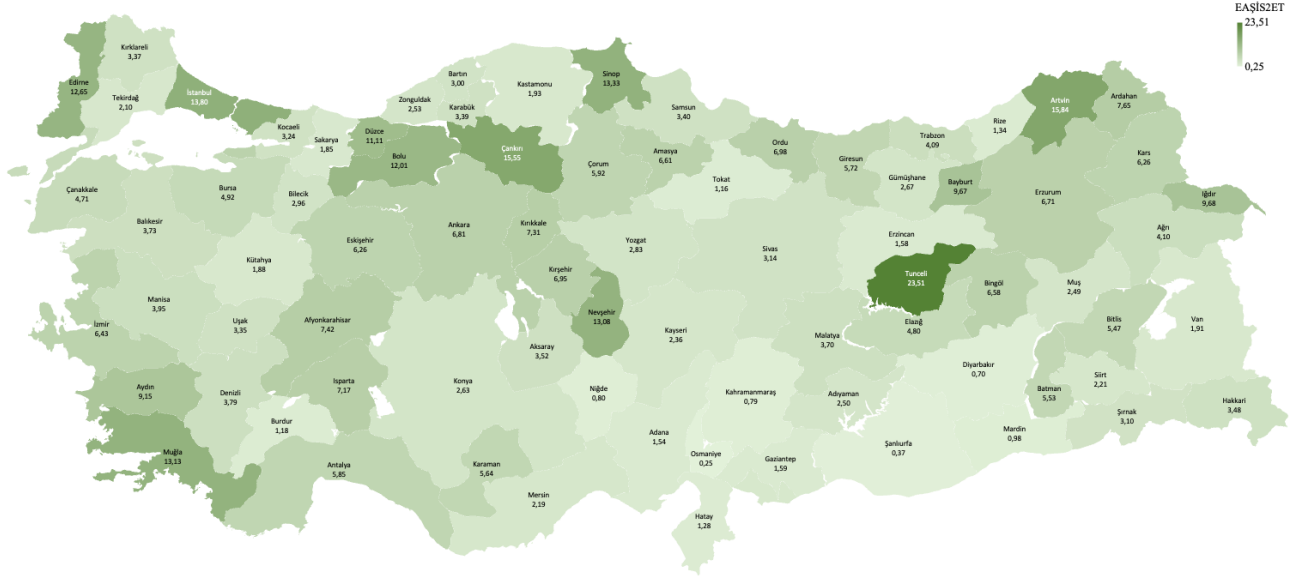
Sıra	İl Adı	10 bin içten yanmalı araç (otomobil) başına düşen EA şarj istasyonu sayısı (EAŞİS2İYAS)
1	Tunceli	8,05
2	Hakkâri	4,64
3	Şırnak	4,18
4	Artvin	4,17
5	Çankırı	3,61
⋮	⋮	⋮
77	Kahramanmaraş	0,22
78	Niğde	0,20
79	Burdur	0,18
80	Osmaniye	0,12
81	Tokat	0,12

3.4. Türkiye'nin 81 ili için EAŞİS2ET Ölçevine Ait Bulgular ve Bilgi Grafikleri

Türkiye'nin 81 ilinde TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu sayısını gösteren EAŞİS2ET ölçevine ait veriler yoğunluk haritası aracılığıyla bilgi grafiği olarak Şekil 9'da sunulmuştur. Haritaya bakıldığında, TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu ölçevi en yüksek ilin Tunceli olduğu, TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu ölçevi en düşük olan ilin ise Osmaniye olduğu görülmektedir. Buradan hareketle elektrik tüketimine oranla diğer illere göre daha fazla şarj istasyonuna sahip olan illerin elektrik dağıtım altyapısının daha dikkatli incelenmesi gerektiği sonucuna varılabilir. Zira EA şarj istasyonları yüksek güç tüketimi yapan tüketim noktaları olduğundan, mevcut elektrik şebekesinin bu yüksek güç tüketimi periyotlarında

dayanıklı ve kararlı çalışabilir olması için gerekli analizlerin yapılması gerekliliğini bir kez daha ön plana çıkarmaktadır. Bu bakımdan bu çalışmada önerilen ölçevlerden biri olan EAŞİS2ET ölçevi aracılığıyla, EA şarj istasyonlarının o ilin mevcut elektrik tüketimine ilave getireceği elektrik tüketimi miktarındaki artışın yorumlanmasına yardımcı olabileceği söylenebilir.

2020 yılı sonu itibarıyla Türkiye'nin 81 ilinde EA Şarj istasyonu sayısının elektrikli tüketimine (TWh) oranı (EAŞİS2ET)



Şekil 9. 2020 yılı sonu itibarıyla Türkiye'nin 81 ilinde TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu sayıları.

Tablo 5'te TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu sayısı bakımından illerin sıralamasında ilk 5 ve son 5 ilin isimleri EAŞİS2ET ölçevlerine ait verileriyle birlikte sunulmuştur. Türkiye'de TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu sayısı bakımından ilk 5 ilin sırasıyla Tunceli, Artvin, Çankırı, İstanbul ve Sinop olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 9'daki yoğunluk haritasından da görülmektedir.

Tablo 5. Türkiye'nin 81 ilinde EA şarj istasyonu sayısının TWh cinsinden elektrik tüketimine oranı sıralaması.

Sıra	İl Adı	TWh elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu sayısı (EAŞİS2ET)
1	Tunceli	23,51
2	Artvin	15,84
3	Çankırı	15,55
4	İstanbul	13,80
5	Sinop	13,33
⋮	⋮	⋮
77	Niğde	0,80
78	Kahramanmaraş	0,79
79	Diyarbakır	0,70
80	Şanlıurfa	0,37
81	Osmaniye	0,25

Tablo 6’da EAŞİS (Elektrikli araç şarj istasyonu sayısı), EAŞİS2N (1 milyon kişi başına düşen EAŞİS), EAŞİS2İYAS (10 bin içten yanmalı otomobil başına düşen EAŞİS) ve EAŞİS2ET (1 TWh tüketim miktarı başına EAŞİS) ölçevlerine ait bulgular bakımından Türkiye’nin 81 ili arasında ilk 5’te ve son 5’te yer alan iller karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 2020 yılı verilerine göre elektrikli araç şarj istasyonu sayısı bakımından Türkiye’de ilk sırada İstanbul yer almaktayken, 1 milyon kişi başına düşen EA şarj istasyonu sayısı bakımından Türkiye’de ilk sırada Muğla bulunmaktadır. Öte yandan 10 bin içten yanmalı otomobil başına düşen EA şarj istasyonu sayısı ve 1 TWh tüketim miktarı başına düşen EA şarj istasyonu sayısı bakımından Türkiye’de ilk sırada Tunceli yer almaktadır.

Tablo 6. Çeşitli ölçevlere göre Türkiye’nin 81 ili arasında ilk 5 ve son 5 sırada yer alan iller.

Sıra	ÖLÇEVLERE GÖRE İLLERİN SIRALAMASI			
	EAŞİS (Elektrikli araç şarj istasyonu sayısı)	EAŞİS2N (1 milyon kişi başına düşen EAŞİS)	EAŞİS2İYAS (10 bin içten yanmalı otomobil başına düşen EAŞİS)	EAŞİS2ET (1 TWh tüketim miktarı başına EAŞİS)
1	İstanbul	Muğla	Tunceli	Tunceli
2	İzmir	Çankırı	Hakkâri	Artvin
3	Ankara	Artvin	Şırnak	Çankırı
4	Bursa	Bolu	Artvin	İstanbul
5	Antalya	Tunceli	Çankırı	Sinop
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
77	Tokat	Osmaniye	Kahramanmaraş	Niğde
78	Bayburt	Van	Niğde	Kahramanmaraş
79	Ardahan	Tokat	Burdur	Diyarbakır
80	Kilis	Diyarbakır	Osmaniye	Şanlıurfa
81	Osmaniye	Şanlıurfa	Tokat	Osmaniye

2020 yılı verilerine göre yapılan hesaplamalarda elde edilen bulgulara göre, EAŞİS ve EAŞİS2ET ölçevleri bakımından Osmaniye Türkiye’nin 81 ili arasında son sırada yer almakta iken, EAŞİS2N ölçevinde Şanlıurfa, EAŞİS2İYAS ölçevinde ise Tokat Türkiye’nin 81 ili arasında son sırada bulunmaktadır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Fosil yakıtların çevreye olan yadsınamaz zararları ve tükenbilir kaynaklar olmaları, içten yanmalı motorlara sahip araçların %100 elektrikli motora sahip olan elektrikli araçlara dönüşümünü başlatmıştır. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de elektrikli araç satışları artmakta, gelecekte de artacağı öngörülmektedir. Bundan dolayı EA şarj istasyonu ihtiyacı ve EA şarj istasyonu kurulumları da artmaktadır. EA satışlarının artmasıyla birlikte ortaya çıkan EA şarj istasyonu ihtiyacını karşılamak, içten yanmalı araçlardan %100 elektrikli araçlara dönüşümü sürdürülebilir bir şekilde gerçekleştirebilmek için stratejik planlamaların yapılması gerekmektedir. Hem stratejik

planlamaların doğru yapılabilmesi hem de EA şarj istasyonu yatırımcılarına yol gösterebilmek için her yöredeki EA şarj istasyonu altyapısının detaylı olarak analiz edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, 2020 yılı sonu itibariyle Türkiye’de elektrikli araç şarj istasyonu altyapısının Türkiye’nin 81 ilindeki niceliksel durumu literatürde var olan ölçevler ve bu çalışmada önerilen ölçevler aracılığıyla ele alınarak analiz edilmiştir. Bu çalışmada EA şarj istasyonu altyapısının değerlendirilmesine yönelik bir ilde kayıtlı 10 bin içten yanmalı otomobil başına düşen EA şarj istasyonu sayısını ifade eden EAŞİS2İYAS ölçevi ve bir ilde faturalanan toplam elektrik tüketimi başına düşen EA şarj istasyonu sayısını ifade eden EAŞİS2ET ölçevleri önerilmiştir. Söz konusu ölçevler her bir il için hesaplandıktan sonra yoğunluk haritaları aracılığıyla renklendirilerek bilgi grafikleri ve tablolar şeklinde sunulmuştur. Ardından Türkiye’nin 81 ili EA şarj istasyonu altyapısı değerlendirme ölçevleri bakımından karşılaştırılmıştır. Bahsi geçen ölçevler aracılığıyla yapılan analizlerde, her ne kadar İstanbul ili sahip olduğu 531 şarj istasyonu sayısı ile Türkiye’nin birinci ili olarak öne çıkmış olsa da nüfusa göre en fazla şarj istasyonunun Muğla’da yer aldığı tespit edilmiştir. Bu da illerin şarj istasyonu bakımından değerlendirmesinde sadece şarj istasyonu sayısının tek başına bir değerlendirme unsuru olamayacağını göstermektedir. Bu bakımdan EA şarj istasyonu altyapısının yeterliliğinin tespiti ve değerlendirmesinde farklı ölçevlerin göz önünde bulundurulması gerektiği sonucuna ulaşılabılır.

Bu çalışmada önerilen EAŞİS2ET ölçeviyle TWh tüketim başına düşen EA şarj istasyonu sayıları hesaplanmıştır. EAŞİS2ET ölçevi yüksek olan illerin elektrik dağıtım altyapısının daha dikkatli incelenmesi gerekliliğine işaret etmektedir. Bu bakımdan EAŞİS2ET ölçevinin EA şarj istasyonlarının o ilin mevcut elektrik tüketimine ilave getireceği elektrik tüketimi miktarındaki artışın yorumlanmasına yardımcı olabilecek bir ölçev olabileceği söylenebilir. Bu çalışmada önerilen bir diğer ölçev olan on bin içten yanmalı araç başına düşen EA şarj istasyonu sayısı (EAŞİS2İYAS) ölçevi ise mevcut içten yanmalı motora sahip otomobil kategorisindeki araçların tamamının elektrikli araca dönüşeceği öngörüsüyle illerde kayıtlı içten yanmalı motora sahip otomobil başına düşen EA şarj istasyonu sayısı verisiyle Türkiye’nin 81 ilinde içten yanmalı motora sahip araçların %100 EA dönüşümüne hazırlığını gösteren bir parametre olarak kullanılabilir.

Sonuç olarak bu çalışmada önerilen ölçevler ve literatürdeki diğer ölçevler kullanılarak Türkiye’nin 81 ili için EA şarj istasyonu altyapısına yönelik elde edilen ve sunulan bulguların, elektrikli araç müşterilerine, elektrikli araç şarj istasyonu yatırımcılarına ve elektrikli araçların yaygınlaşması için strateji belirleyecek hükümet ve diğer kamu kuruluşlarına faydalı olacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte, önümüzdeki yıllarda EA şarj istasyonu altyapısında meydana gelecek gelişmelerin ve iyileştirmelerin 2020 yılına göre kıyaslanması, yeni stratejilerin geliştirilmesi ve gelişme hızının takip edilebilmesi için bu yayının önemli bir referans olma potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.

Yazarların Katkısı

Recep Çakmak: Makalenin fikri, makalenin kurgusu ve konsepti, materyal ve metot, verilerin analizi, verilerin görselleştirilmesi, ölçümlerin geliştirilmesi ve makalenin yazımı.

Abdullah Turan: Veri toplama, veri görselleştirme.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- BMVI (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur) (2020). Masterplan Ladeinfrastruktur der Bundesregierung [Master plan for charging infrastructure for the Federal Republic]. Retrieved from https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/G/masterplan-ladeinfrastruktur.pdf?__blob=publicationFile
- Demirbaş, M. ve Aydın, R. (2020). 21. Yüzyılın En Büyük Tehdidi: Küresel İklim Değişikliği. *Ecological Life Sciences*, 15 (4), 163-179.
- EAFO (2021). Alternative fuels (electricity) charging infra stats, European Alternative Fuels Observatory (EAFO). Retrieved from <https://www.eafo.eu/alternative-fuels/electricity/charging-infra-stats>
- ECA (European Court of Auditors) (2021). Report 05/2021: infrastructure for charging electric vehicles: more charging stations but uneven deployment makes travel across the EU complicated, 2021. Retrieved from https://www.eca.europa.eu/Lists/ECADocuments/SR21_05/SR_Electrical_charging_infrastructure_EN.pdf
- EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu) (2021). Electricity Market Sector Report 2020. Ankara, 2021. Retrieved from <https://www.epdk.gov.tr/Detay/DownloadDocument?id=IkzyWXgcXmg=>
- Erdoğan, S. (2020). Enerji, Çevre ve Sera Gazları. *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 10(1), 277-303.
- Hall, D. and Lutsey, N. (2020). Charging infrastructure in cities: Metrics for evaluating future needs. Europe, Working Paper 2020-17. ICCT - International Council on Clean Transportation. August 2020. Retrieved from https://theicct.org/publications/EV_charging_metrics_aug2020
- IEA (2020a), World Energy Balances: Overview, IEA, Paris. Retrieved from <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>
- IEA (2020b), Tracking Transport 2020, IEA, Paris. Retrieved from <https://www.iea.org/reports/tracking-transport-2020>
- IEA (2021), Global EV Outlook 2021, IEA, Paris. Retrieved from <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>
- Gönül, Ö., Duman, A. C., and Güler, Ö. (2021). Electric vehicles and charging infrastructure in Turkey: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110913.
- Jin, L., He, H., Cui, H., Lutsey, N., Wu, C., Chu, Y., ... and Liu, X. (2021). Driving a Green Future: A Retrospective Review of China's Electric Vehicle Development and Outlook for the Future. Retrieved from <https://theicct.org/publications/china-green-future-ev-jan2021>

- Kasnatscheew, A. (2020). SAFE BW Flächendeckendes Sicherheitsladenetz für Elektrofahrzeuge in Baden-Württemberg. e-mobil BW, GmbH. Retrieved from, <https://www.e-mobilbw.de/safe>.
- Kerem, A. (2014). Elektrikli Araç Teknolojisinin Gelişimi ve Gelecek Beklentileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1-13.
- Köksal, E., Ardiyok, S., and Ikiler, B. (2021). Elektrikli Araçlar için Şarj Altyapısı–Türkiye için Fırsatlar ve Öneriler (Charging Infrastructure for Electric Vehicles–Opportunities and Suggestions for Turkey). *Baseak CORE Papers*, (11).
- Matanov, N., & Zahov, A. (2020, September). Developments and Challenges for Electric Vehicle Charging Infrastructure. In 2020 12th Electrical Engineering Faculty Conference (BULEF) (pp. 1-5). IEEE.
- Mukherjee, S. (2021). A framework to measure regional disparities in battery electric vehicle diffusion in Ireland. University College Dublin. School of Economics UCD CENTRE FOR ECONOMIC RESEARCH WORKING PAPER SERIES 2021. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10197/12560>
- Ritchie, H. and Roser, M. (2020). Energy. *Published online at OurWorldInData.org*. Retrieved from <https://ourworldindata.org/energy>
- Polat, Ö., Yumak, K., Sezgin, M. S., Yumurtaci, G., ve Gül, Ö. (2015). Elektrikli araç ve şarj istasyonlarının Türkiye’deki güncel durumu. In *VI. Energy Efficiency, Quality Symposium and Exhibition, EVK*.
- Saygın, D., Tör O.B., Teimourzadeh, S., Koç, M., Hildermeier, J. And Kolokathis C. (2021). Transport Sector Transformation: Integrating Electric Vehicles into Turkey’s Distribution Grids. Retrieved from <https://shura.org.tr/wp-content/uploads/2019/12/Transport-sector-transformation.Integrating-electric-vehicles-into-Turkeys-distribution-grids.pdf>
- Şenlik, İ. (2015), Uyuyan Devrim: Elektrikli Araçlar, *TMMOB Elektrik Mühendisliği Odası*, 455, 64-67.
- TEHAD (Türkiye Elektrikli ve Hibrid Araçlar Derneği) (2020). Türkiye Şarj İstasyonu Haritası, <https://www.tehad.org/2020/11/09/turkiye-sarj-istasyonu-haritasi-bolgeler-2020/>
- TEHAD (Türkiye Elektrikli ve Hibrid Araçlar Derneği) (2021). Raporlar, <https://www.tehad.org/category/raporlar>
- TOGG (2021). Türkiye’nin Otomobili Girişim Grubu (TOGG). <http://www.togg.com.tr/content/otomobil>
- TUIK (Turkish Statistical Institute) (2020). Turkish Greenhouse Gas Inventory 1990 – 2018, National Inventory Report for submission under the United Nations Framework Convention on Climate Change, April 2020. Retrieved from <https://unfccc.int/documents/223580>
- TUIK (Turkish Statistical Institute) (2021a). Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları, 2020. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Adrese-Dayali-Nufus-Kayit-Sistemi-Sonuclari-2020-37210>
- TUIK (Turkish Statistical Institute) (2021b). İllere göre motorlu kara taşıtları sayısı, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Road-Motor-Vehicles-February-2021-37424>
- Uyar, F. (2015). Türkiye ve Dünyada Elektrikli Araçlar. Enerji Beş Temiz Enerji Portalı, <https://www.enerjibes.com/turkiye-ve-dunyada-elektrikli-araclarin-tarihsel-gelisimi>
- URL-1: <https://esarj.com/harita>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-2: <http://www.g-charge.com.tr/Map.AspX>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-3: <https://www.sharz.net/nerelerdeyiz.php>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-4: <http://app.voltrun.com/cmp/map>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-5: <https://zes.net/sarj-noktalari.html>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-6: <http://www.bdoto.com/chargeStations.aspx>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-7: <http://www.dmaoto.com/tr/sarj-istasyonlari> (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).
- URL-8: <http://www.yesilgucenerji.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=4&id=26&id2=26>, (Erişim Tarihi: 31 Aralık 2020).



A Note on 2-Normed Grand Sequence Spaces

Oğuz OĞUR^{1*}

Abstract

In this paper, we define 2-normed grand sequence space by inspiration of (Gunawan, 2001) and (Rafeiro et. al., 2018). Also, we give some basic properties of these spaces.

Keywords: Grand sequence space, 2-normed space, Lebesgue sequence space.

2-Normlu Büyük Dizi Uzayları Üzerine Bir Not

Öz

Bu çalışmada, (Gunawan, 2001) ve (Rafeiro et. al., 2018) çalışmalarından esinlenerek 2-normlu büyük dizi uzaylarını tanımladık. Ayrıca, bu uzayların bazı temel özelliklerini verdik.

Anahtar Kelimeler: Büyük dizi uzayları, 2-normlu uzaylar, Lebesgue dizi uzayları.

¹Giresun University, Department of Mathematics, Giresun, Turkey, oguz.ogur@giresun.edu.tr

¹ <https://orcid.org/0000-0002-3206-5330>

1. Introduction

Let X be a real vector space of dimension greater than one. If the real valued function $\|\cdot, \cdot\|$ on $X \times X$ satisfying the following conditions, then $\|\cdot, \cdot\|$ is called a 2-normed on X ;

- N1- $\|x, y\| = 0$ if and only if x and y are linearly dependent,
- N2- $\|x, y\| = \|y, x\|$,
- N3- $\|cx, y\| = |c|\|x, y\|$ for arbitrary $c \in \mathbb{R}$,
- N4- $\|x + z, y\| \leq \|x, y\| + \|z, y\|$ for every $x, y, z \in X$.

The concept of 2-normed space was introduced by Gähler (Gähler, 1964). The 2-normed spaces and generalization to the n -normed spaces studied by many authors (Duyar et. al., 2016; Duyar et. al., 2017; Ogur, 2018). Later, Gunawan (Gunawan, 2001) defined, by using the standard 2-norm on ℓ^2 , the natural 2-norm $\|\cdot, \cdot\|_p$ on $\ell^p \times \ell^p, 1 \leq p < \infty$ as follows;

$$\|x, y\|_p = \left[\frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left| \det \begin{pmatrix} x_j & x_k \\ y_j & y_k \end{pmatrix} \right|^p \right]^{\frac{1}{p}}$$

and

$$\|x, y\|_\infty = \sup_j \sup_k \left| \det \begin{pmatrix} x_j & x_k \\ y_j & y_k \end{pmatrix} \right|$$

for $p = \infty$. Also, he gave the fixed point theorem for n -normed ℓ^p -spaces.

Iwaniec and Sbordone (Iwaniec and Sbordone, 1992) introduced the grand Lebesgue spaces $L^p, 1 < p < \infty$. These spaces were studied by many authors (Jain 2010; Samko, 2017). Later, Rafeiro et. al., (Rafeiro et. al., 2018) defined the grand sequence space $\ell^{p, \theta}(X), \theta > 0$, by the norm

$$\|x\|_{\ell^{p, \theta}} = \sup_{\varepsilon > 0} \varepsilon^{\frac{\theta}{p(1+\varepsilon)}} \|x\|_{p(1+\varepsilon)}$$

where $\|\cdot\|_{p(1+\varepsilon)}$ is the standard norm on $\ell^{p(1+\varepsilon)}$ and X is one of the sets $\mathbb{Z}^n, \mathbb{Z}, \mathbb{N}$ and \mathbb{N}_0 . They studied some operators of harmonic analysis. Later, (Oğur, 2020) defined the grand Lorentz sequence spaces and studied some basic properties such as multiplication operators.

2. Materials and Methods

In this paper, we inspired by the above observations and defined 2-normed grand sequence spaces with 2-norm $\|x, y\|_{p, \theta}$ given as follows;

Let $\theta > 0$ and $1 \leq p < \infty$. Let define the function $\|\cdot, \cdot\|_{p, \theta}$ on $\ell^{p, \theta} \times \ell^{p, \theta}$ by

$$\|x, y\|_{p, \theta} := \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k \left| \det \begin{pmatrix} x_j & x_k \\ y_j & y_k \end{pmatrix} \right|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}}. \tag{1}$$

Also, we studied some basic properties of these spaces.

3. Findings and Discussion

Firstly, we show that $\|\cdot, \cdot\|_{p, \theta}$ makes sense;

Lemma 1. Let $\theta > 0$ and $1 \leq p < \infty$. By Minkowski's inequality, we have

$$\begin{aligned} \|x, y\|_{p, \theta} &= \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k |x_j y_k - x_k y_j|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k (|x_j y_k| + |x_k y_j|)^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\leq \sup_{\varepsilon > 0} \left[\left\{ \frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k (|x_j y_k|)^{p(1+\varepsilon)} \right\}^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k (|x_k y_j|)^{p(1+\varepsilon)} \right\}^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \right] \\ &\leq \left(\sup_{\varepsilon > 0} 2^{\frac{-1}{p(1+\varepsilon)}} \right) (2 \|x\|_{\ell^{p,\theta}} \|y\|_{\ell^{p,\theta}}) \\ &= 2 \|x\|_{\ell^{p,\theta}} \|y\|_{\ell^{p,\theta}} \end{aligned}$$

which shows that $\|\cdot, \cdot\|_{p,\theta}$ makes sense.

Theorem 1. $\ell^{p,\theta}$, $1 \leq p < \infty$, is a 2-normed space with the function $\|\cdot, \cdot\|_{p,\theta}$.

Proof. It is easy to see N2) and N3) by the definition of the 2-norm. For N1), let $\|x, y\|_{p,\theta} = 0$, then we have

$$\det \begin{pmatrix} x_j & x_k \\ y_j & y_k \end{pmatrix} = 0 \text{ if and only if } x \text{ and } y \text{ are linearly dependent.}$$

For N4), let $x, y, z \in \ell^{p,\theta}$. Then, by Minkowski inequality and property of the determinant, we get

$$\begin{aligned} \|x + y, z\|_{p,\theta} &= \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k \left| \det \begin{pmatrix} x_j + y_j & x_k + y_k \\ z_j & z_k \end{pmatrix} \right|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k (|\det \begin{pmatrix} x_j & x_k \\ z_j & z_k \end{pmatrix}| + |\det \begin{pmatrix} y_j & y_k \\ z_j & z_k \end{pmatrix}|)^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k |\det \begin{pmatrix} x_j & x_k \\ z_j & z_k \end{pmatrix}|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\quad + \sup_{\varepsilon > 0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_j \sum_k |\det \begin{pmatrix} y_j & y_k \\ z_j & z_k \end{pmatrix}|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &= \|x, z\|_{p,\theta} + \|y, z\|_{p,\theta}. \end{aligned}$$

Remark 1. By Lemma 2.4 in (Gunawan, 2001) we have that a sequence in ℓ^p is convergent (Cauchy sequence) in the 2-norm $\|\cdot, \cdot\|_p$ if and only if it is convergent (Cauchy sequence) in the usual norm $\|\cdot\|_p$. Also, by 2.7. Theorem in (Swe, 2019), we have that the function $\|x\|_{\ell^{p,\theta}}^*$ defined by

$$\|x\|_{\ell^{p,\theta}}^* := \|x, z\|_{p,\theta} + \|x, w\|_{p,\theta} \tag{2}$$

, where z and w are linearly independent, is a norm on $\ell^{p,\theta}$.

Similarly, we get that a sequence in $\ell^{p,\theta}$ is convergent (Cauchy sequence) in the 2-norm $\|\cdot, \cdot\|_{p,\theta}$ if and only if it is convergent (Cauchy sequence) in the usual norm $\|\cdot\|_{\ell^{p,\theta}}$. By using similar way as in (Gunawan, 2001), we have

Lemma 2. The derived norm $\|\cdot\|_{\ell^{p,\theta}}^*$ is equivalent to the $\|\cdot\|_{\ell^{p,\theta}}$ on $\ell^{p,\theta}$ and the inequality

$$2^{\frac{-1}{p}} \|x\|_{\ell^{p,\theta}} \leq \|x\|_{\ell^{p,\theta}}^* \leq 2 \|x\|_{\ell^{p,\theta}} \tag{3}$$

holds for all $x \in \ell^{p,\theta}$.

Proof. Let choose $e_1 = (1,0,0,\dots)$ and $e_2 = (0,1,0,\dots)$ and define $\|x\|_{\ell^{(p),\theta}}^*$ with respect to $\{e_1, e_2\}$. Thus, we have

$$\begin{aligned} \|x\|_{\ell^{(p),\theta}}^* &= \|x, e_1\|_{(p),\theta} + \|x, e_2\|_{(p),\theta} \\ &= \sup_{\varepsilon>0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_{k \neq 1} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\quad + \sup_{\varepsilon>0} \left[\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_{k \neq 2} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq 2 \left(\sup_{\varepsilon>0} 2^{\frac{-1}{p(1+\varepsilon)}} \right) \sup_{\varepsilon>0} \left[\varepsilon^\theta \sum_k |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq 2 \|x\|_{\ell^{(p),\theta}}. \end{aligned}$$

On the other hand,

$$\begin{aligned} \|x\|_{\ell^{(p),\theta}} &= \sup_{\varepsilon>0} \left[\varepsilon^\theta \sum_k |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq \sup_{\varepsilon>0} \left[\varepsilon^\theta |x_1|^{p(1+\varepsilon)} + \varepsilon^\theta |x_2|^{p(1+\varepsilon)} + 2\varepsilon^\theta \sum_{k \geq 3} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &= \sup_{\varepsilon>0} \left[2 \frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_{k \neq 1} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} + 2 \frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_{k \neq 2} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right]^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \\ &\leq \sup_{\varepsilon>0} 2^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \left\{ \left(\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_{k \neq 1} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right)^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} + \left(\frac{\varepsilon^\theta}{2} \sum_{k \neq 2} |x_k|^{p(1+\varepsilon)} \right)^{\frac{1}{p(1+\varepsilon)}} \right\} \\ &\leq 2^{\frac{1}{p}} \left(\|x, e_1\|_{(p),\theta} + \|x, e_2\|_{(p),\theta} \right) \\ &= 2^{\frac{1}{p}} \|x\|_{\ell^{(p),\theta}}^* \end{aligned}$$

which gives the proof.

Now, we can give the following theorem.

Theorem 2. The space $\ell^{(p),\theta}$, $1 \leq p < \infty$, is a complete 2-normed space with its 2-norm $\|\cdot, \cdot\|_{(p),\theta}$.

Proof. Let $(x(m))$ be a Cauchy sequence in $\ell^{(p),\theta}$ with respect to $\|\cdot, \cdot\|_{(p),\theta}$. By the Lemma 2 $(x(m))$ is a Cauchy sequence in $\ell^{(p),\theta}$ with respect to $\|\cdot\|_{\ell^{(p),\theta}}$. Also, since the space $\ell^{(p),\theta}$ is a complete space with respect to $\|\cdot\|_{\ell^{(p),\theta}}$, then there is $x \in \ell^{(p),\theta}$ such that $\lim_{m \rightarrow \infty} \|x(m) - x\|_{\ell^{(p),\theta}} = 0$. By the inequality (3), $x(m)$ converges to x in $\ell^{(p),\theta}$ with respect to $\|\cdot, \cdot\|_{(p),\theta}$. This shows $\ell^{(p),\theta}$ is a complete 2-normed space with respect to $\|\cdot, \cdot\|_{(p),\theta}$.

Theorem 3. Let, F be a self-mapping on $\ell^{(p),\theta}$ and contractive with respect to $\|\cdot, \cdot\|_{(p),\theta}$. Then, F has a unique fixed point with respect to derived norm $\|x\|_{\ell^{(p),\theta}}^*$.

Proof. Using similar way as in (Gunawan, 2001) and by the inequality (3), the proof can be obtained.

4. Conclusions and Recommendations

Here, we give the definition of 2-normed grand sequence space and show that $\ell^{(p),\theta}$ is a complete 2-normed space with respect to its 2-norm $\|\cdot, \cdot\|_{(p),\theta}$. Also, we get an inequality for derived norm $\|x\|_{\ell^{(p),\theta}}^*$. The results in this paper can be generalized to the n-normed concept as in (Gunawan, 2001).

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Duyar, C., Kanber, O. and Sağır, B., (2016). On n-normed Cesaro sequence space $Ces_{n,p}$. *Int. Electron. J. Pure Appl. Math.*, 10(2): 151-159.
- Duyar, C., Sağır, B. and Oğur, O., (2017). On a class of n-normed double sequences related to p-summable double sequence space $\ell_p^{(2)}$. *E. J. Mathematical Anal. App.*, 5(1): 106-111.
- Gahler, S., (1964). Lineare 2-normierte Raume, *Math. Nachr.*, 28: 1-43.
- Gunawan, H., (2001). The space of p-summable sequences and its natural n-norm. *Bull. Austral. Math. Soc.*, 64, 137-147.
- Iwaniec, T. and Sbordone, C., (1992). On the integrability of the Jacobian under minimal hypotheses, *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 119(2), 129-143.
- Jain, P. and Kumari, S., 2010. On grand Lorentz spaces and the maximal operator, *Math. Student*, 79.
- Oğur, O., (2018). Superposition operator on some 2-normed sequence spaces. *Karaelmas Science and Engineering journal*, 8(1), 288-291.
- Oğur, O., (2020). Grand Lorentz sequence space and its multiplication operator. *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series A1 Mathematics and Statistics* , 69 (1) , 771-781.
- Rafeiro, H., Samko, S. and Umarmhadzhiev, S., (2018). Grand Lebesgue sequence spaces. *Georgian Math. J.*, 19(2), 235-246.
- Samko, S. and Umarmhadzhiev, S., (2017), On grand Lebesgue spaces on sets of infinite measure, *Math. Nachr.*, 290, 913-919.
- Swe, T. T., (2019). Bounded linear 2-functionals in linear 2-normed space. *Dagon University Commemoration of 25. Anniversary Silver Jubilee Research Journal*, 9, 203.

Cam Elyaf, Cam Bilya ve EPDM katkılı Poliamit-6 Hibrit Kompozitlerin Mekanik Performanslarının Belirlenmesi

Hüseyin ÜNAL^{1*}, Salih Hakan YETGİN², Bilal ÖZSARIKAYA³

Öz

Otomotiv, beyaz eşya, savunma sanayi, uçak ve uzay sanayinde kullanılan bazı parçaların yüksek mukavemetli olmasının yanında aynı zamanda tok ve darbe dayanımlı olması da istenir. Bu çalışmada, ana matris malzeme olarak mühendislik polimerleri sınıfında yer alan poliamit 6 (PA6) polimeri kullanılmıştır. Katkısız PA6 polimeri ile ağırlık olarak %5 oranında cam bilya (CB) katkılı poliamit 6 (PA6-5CB), %15 oranında cam elyaf (CE) takviyeli poliamit 6 (PA6-15CE) ve %5CB/%15CE/%4 Etilen-Propilen-Dien-Monomer (EPDM) katkılı poliamit 6 (PA6-5CB-15CE-4EPDM) hibrit kompozitlerin mekanik performansları araştırılmıştır. Poliamit-6 esaslı polimer kompozitler önce ikiz vidalı ekstrüderde granül formda üretilmiş sonrasında ise enjeksiyon kalıplama yöntemi ile test numuneleri üretilmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile ASTM standartlarına uygun olarak çekme, darbe ve eğme numuneleri üretilmiştir. Çalışma sonucunda, PA6 polimerine ilave edilen %5 oranında cam bilya çekme mukavemetini %2 oranında artırırken elastiklik modülünü etkilememiştir. PA6 polimerine ilave edilen %15 oranındaki cam elyaf ise çekme mukavemetini %51.5 oranında, elastiklik modülünü ise %85.8 oranında artırmıştır. PA6-5CB-15CE kompozitine ilave edilen EPDM elastomeri darbe mukavemetini %14.2 oranında, kopmadaki % uzama miktarını ise %56.2 oranında artırmıştır. Mikroyapı incelemeleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PA6, Cam bilya, cam elyaf, EPDM, Mekanik özellikler.

Determination of Mechanical Performance of Glass Fiber Reinforced, Glass Bead and EPDM filled PA-6 Hybrid Composites

Abstract

In this study, polyamide 6 (PA6) polymer, which is in the engineering polymers class, was used as the main matrix material. The aim of this study was to determine the mechanical properties of pure polyamide 6 polymer and 5wt.% glass bead filled polyamide 6, 15wt.% glass fiber reinforced polyamide 6 and 5wt.% glass beads/15wt.% glass fiber and 4wt.% Ethylene-Propylene-Diene-Monomer filled polyamide 6 hybrid composites. Polyamide-6-based polymer composites were first produced in granular form in a twin screw extruder, and then the test samples were produced by injection molding methods. Tensile, impact and bending specimens were produced by injection molding method in accordance with ASTM standards. As a result of the study, 5wt.% glass bead added to PA6 polymer increased the tensile strength by 2%, but did not affect the modulus of elasticity much. 15wt.% glass fiber added to PA6 polymer increased the tensile strength by 51.5% and the modulus of elasticity by 85.8%. The EPDM elastomer added to the PA6-5CB-15CE composite increased the impact strength by 14.2% and the elongation at break by 56.2%. Microstructure studies were investigated using scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: PA6, Glass bead, Glass fiber, EPDM, Mechanical properties

¹Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malz. Müh. Böl., Sakarya, Türkiye, unal@subu.edu.tr

²Tarsus Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tarsus/Mersin, Türkiye, shyetgin@gmail.com

³İhlas Ev Aletleri İmalat Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul, Türkiye, bozsarikaya34@gmail.com

¹<http://orcid.org/0000-0003-0521-6647>

²<http://orcid.org/0000-0002-6068-9204>

³<http://orcid.org/0000-0003-3065-6361>

1. Giriş

Polimer esaslı kompozitlerin mukavemet ve elastiklik modülü gibi mekanik özellikleri, kompozitte kullanılan katkı ve matrisin özelliklerine bağlı olduğu gibi iki bileşen arasındaki arayüzeydeki gerilim transferinin düzgün bir şekilde aktarılıp aktarılamayacağına da bağlıdır. Aynı zamanda bu özellikler, katkı miktarından, katkının geometrik şeklinden, en/boy oranından ve polimer matris ile katkı arasındaki arayüzey bağından da etkilenmektedir (Liang ve Li, 1998; Liang ve ark., 2014; Nuruzzaman ve ark, 2016). Örneğin, cam elyaf ve karbon elyaf gibi mukavemet artırıcı katkıların polimere ilave edilmesi ile kompozitin mukavemet değerleri artarken küresel yapıya sahip olan cam bilyaların polimer matrise ilave edilmesi ile kompozitin mekanik özelliklerinde çok belirgin bir artış gözlenmemektedir. En-boy oranı eşit olan küresel yapıdaki katkı izotropik kalıplama sağlarken en-boy oranı farklı olan elyaflar anizotropik kalıplama sağlamaktadırlar. Fiber takviyeli polimer kompozitler fiber uzunluğu boyunca kuvvete maruz kaldıklarında güçlü ve rijit olmalarına rağmen enine kuvvete maruz kaldıklarında ise oldukça zayıf ve düşük rijitliktedirler (Liang ve ark., 2014; Nuruzzaman ve ark, 2016). Literatürde elyaf takviyeli polimer kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Liang ve arkadaşları (2014) farklı oranlarda (%10, %15 ve %20) karbon elyaf takviyeli PA6 kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, artan karbon elyaf miktarı ile PA6 kompozitin çekme dayanımı ve çekmedeki elastiklik modülü değerlerinin arttığı fakat kopma uzaması değerinin ise azaldığı belirtilmiştir. %20 karbon elyaf takviyeli PA6 kompozitlerin çekme dayanımı ve çekmedeki elastiklik modülünün sırasıyla %50 ve %60 oranlarında arttığı belirtilmiştir. Benzer şekilde artan karbon elyaf oranı ile kompozitin depolama modülü değeri artarken kayıp modülünün zincir hareketliliğinin kısıtlanması ve sonucunda artan viskozite nedeniyle değişmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca, karbon elyaf katkının heterojen çekirdekleyici ajan gibi davranarak PA6 polimerinin kristalliliğini ve termal kararlılığını artırdığını da belirtmişlerdir. Han ve arkadaşları (2005) ise uzun cam elyaf takviyeli PA6 kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. PA6 polimerine ilave edilen cam elyaf oranı ile kompozitin çekme dayanımı, eğme dayanımı, çekmedeki elastiklik modülü ve eğmedeki elastiklik modülü değerlerinin arttığı, çentikli darbe dayanımının ise %50 cam elyaf içeriğine kadar arttığı bu değerden sonra ise azaldığı belirtilmiştir. Isı altında deformasyon sıcaklığı (HDT) değerinin ise artan cam elyaf oranı ile arttığı ve neredeyse katkısız PA6 polimerinin ergime sıcaklığına (Te) ulaştığı belirtilmiştir. Nuruzzaman ve arkadaşları (2016) %5-20 oranlarında cam elyaf takviyeli PA6 polimerinin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada kompozit bünyesindeki cam elyaf oranının artması ile çekme dayanımı, akma dayanımı ve çekmedeki elastiklik modülü değerlerinin arttığı fakat kopma uzaması değerinin azaldığı belirtilmiştir. %15 cam elyaf içeriğine kadar darbe enerjisinin arttığı bu oranın üzerindeki

cam elyaf içeriğinde ise darbe enerjisinin azaldığı belirtilmiştir. Zaldua ve arkadaşları (2019) karbon elyaf ve cam elyaf takviyeli PA6 esaslı kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda PA6 polimerine ilave edilen cam elyaf ve karbon elyafların kompozitin çekme dayanımı ve çekmedeki elastiklik modülü değerlerini önemli oranda artırdığını belirtmişlerdir. O'Connor ve Dowling (2020) poliamit-12 (PA12) polimerine ilave ettikleri %40 oranında cam bilyanın termal ve mekanik özelliklere olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ergime sıcaklığının değişmediği kristallenme sıcaklığının yaklaşık olarak 4°C arttığı, kristallenme oranının ise cam bilya ilavesi ile %26'dan %18'e azaldığı belirtilmiştir. PA12 polimer matrise cam bilya ilavesi ile kompozitin çekme dayanımı %39 oranında, eğilme dayanımı %15 oranında azalırken çekmedeki elastiklik modülü %85 oranında ve eğmedeki elastiklik modülü %36 oranında artmıştır. Huang ve arkadaşları (2004) cam bilya katkılı PA6 kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda PA6 polimerine ilave edilen cam bilya katkısı ile kompozitin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) ve termal kararlılığının arttığı ergime sıcaklığının ise değişmediği belirtilmiştir. Artan cam bilya miktarı ile kompozitin çekme dayanımı ve çentikli izod darbe dayanımı azalmış çekmedeki elastiklik modülü ise artmıştır. Kovacs ve Solymossy (2009) farklı oranlarda ve farklı çaplardaki cam bilya katkılı PA6 kompozitlerin kalıpta çarpılma ve çekme özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonunda PA6 matris bünyesindeki cam bilya miktarının artması ve aynı zamanda cam bilya çapının büyümesi ile kompozit parçanın kalıpta çarpılma ve kalıpta çekme değerlerinde azalma meydana geldiği ifade edilmiştir.

Polimer malzemeye ilave edilecek cam elyaf ve cam bilya ile elyaf takviyeli sistem kadar sert/gevrek olmayan ancak cam bilya sisteminden daha mukavemetli olan bir polimer kompozit ürün üretmek mümkündür. Hashemi (2008) akrilo-nitril-bütadien-stiren (ABS) polimerine ilave ettikleri kısa cam elyaf ve cam bilyanın ABS polimerinin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Cam elyaf miktarının artmasıyla kompozitin çekme dayanımı ve elastiklik modülü artmıştır. Cam bilya miktarının artması ise kompozitin çekme dayanımı azalırken çekmedeki elastiklik modülünü artırmıştır. Cam elyaf ve cam bilya katkılı hibrit sistemde ise katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve çekmedeki elastiklik modülünün arttığı belirlenmiştir. Kuram (2021) katkısız PA6, %15 oranında cam bilya ve cam elyaf katkılı PA6 kompozitleri ile farklı oranlarda cam bilya ve cam elyaf katkılı PA6 hibrit karışımların mekanik, termal, reolojik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Cam elyaf ve cam bilya ilavesi ile PA6 polimerinin gevrekliği artmıştır. PA6 polimer matrise cam elyaf ilavesi ile kompozitin eğilme, darbe ve çekme dayanımları artarken cam elyaf/cam bilya karışımı ile kompozitin çekme ve eğilme dayanımları azalmış, darbe dayanımı ise artmıştır. Cam elyaf ve cam bilya katkıları kompozitin ergime akış indeksi değerlerini azaltırken termal kararlılığını artırmıştır. PA6 polimeri α - ve γ -kristalin formuna sahipken PA6 kompozitler γ -kristalin formunda elde edilmiştir. Ranganathan ve arkadaşları (2019)

ergiyik biriktirme modellemesi (FDM) yöntemini kullanarak ürettikleri cam elyaf takviyeli ve cam bilya katkılı PA6 kompozitlerin termal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda PA6 polimerine ilave edilen cam elyaf ve cam bilyanın kompozitin termal iletkenlik değeri ve ısı altında deformasyon sıcaklığı (HDT) değerlerini artırdığı gözlenmiştir. %30 cam bilya içeriğinde termal iletkenliğin %140 oranında, ısı altında deformasyon sıcaklığının ise %233 oranında arttığı belirtilmiştir. Cam bilyanın termal özelliklerin gelişmesinde daha etkili bir katkı çeşidi olduğu belirtilmiştir.

Cam elyaf ve cam bilya katkılı polimer kompozitlerde çekme ve elastiklik modülü gibi mekanik özelliklerin geliştiği gözlenirken azalan darbe dayanımını veya tokluk değerlerini artırmanın bir yolu ise polimer matrise stiren-etilen-bütadien-stiren (SEBS), etilen-propilen kauçuğu (EPR), etilen-propilen-dien-monomer (EPDM), etilen-vinil-asetat (EVA) ve polietilen-oktan-elastomer (POE) gibi elastomerlerin ilave edilmesidir. Bu elastomerler içerisinde, EPDM elastomeri, en etkili darbe modifiye edici olarak kabul edilmektedir. Hibrit sistemlerde mekanik özellikler yapı içerisinde bulunan her bir bileşenin morfolojisine ve dağılımına bağlıdır. Elastomer ve rijit katkılı kompozitlerde elastomer ve rijit fazın bağımsız olarak dağıldığı veya rijit katkının elastomer faz tarafından sarıldığı morfolojik yapılar oluşabilmektedir (Gupta ve ark., 1991).

Bu çalışmada, hem yüksek mukavemet hem de darbe dayanımının ön plana çıktığı sektörlerde kullanabilmek için katkısız poliamit 6 (PA6) polimerine cam elyaf takviyesi, cam bilya katkısı ve toklaştırıcı EPDM elastomeri katılarak hibrit kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma için PA6 polimer matrisine ağırlık olarak %5 oranında cam bilya (CB), %15 oranında cam elyaf ve %5cam bilya ile %15 cam elyaf birlikte karıştırılarak ve %4 oranında Etilen-Propilen-Dien-Monomer (EPDM) ilave edilerek hibrit kompozit malzemeleri üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri ile taramalı elektron mikroskopunda alınan mikroyapıları incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada PA6 polimeri matris malzemesi olarak kullanılmış ve Domamid ticari kodu ile Domopolymers firmasından (Belçika) temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan PA6 polimeri 1.14 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Exxon Mobil firmasından temin edilen Exxelor kodlu EPDM elastomeri, Cam Elyaf Sanayi firmasından temin edilen 10.5 µm çapında ortalama 6 mm uzunluğunda kırılmış cam elyaf ve Sovitec firmasından temin edilen Microperl 1050-20-215 ticari kodlu cam bilya katkı malzemeleri olarak kullanılmıştır. Cam bilya, cam elyaf ve EPDM katkılı PA6 hibrit kompozitlerin üretiminde NR-II-75 tip (Vida çapı: 75, L/D:32) ikiz vidalı ekstrüzyon prosesi ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılmıştır. Ekstrüzyon prosesinde besleme hunisi ile ekstrüzyon kalıbı

arasındaki sıcaklık dağılımı 180°C-250°C olarak belirlenmiştir. Ekstrude edilen CB/CE/EPDM/PA6 polimer granüller 80°C’de etüvde 4 saat kurutulduktan sonra enjeksiyon kalıplama yöntemi ile çekme, darbe ve eğme numuneleri basılmıştır (Bakınız Şekil 1). Enjeksiyon kalıplama yönteminde besleme hunisi ve kalıp arasındaki sıcaklık dağılımı 220°C-245°C arasında seçilmiştir. Tablo 1’de çalışmada kullanılan malzemeler, kısaltmaları ve üretim şartları verilmiştir. Çekme testleri ASTM D638 standardına uygun olarak Zwick Roell Z-020 makinesinde, oda sıcaklığında, %50 nem şartlarında ve 5 mm/dakika çekme hızında yapılmıştır. Darbe deneyleri ASTM D256 standardına uygun olarak Zwick B5113 darbe makinesinde yapılmıştır. Eğme testleri ise ASTM D790 standardına uygun olarak Zwick Roell Z-020 makinesinde yapılmıştır.



Şekil 1. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen çekme, darbe/eğme numuneleri

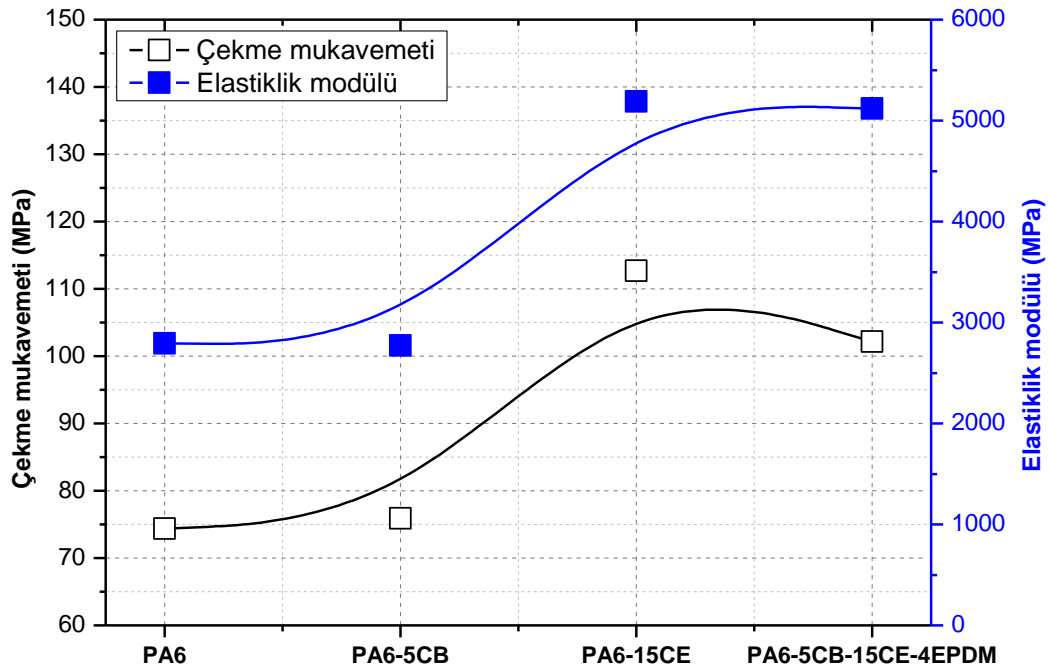
Tablo 1. CB, CE, EPDM katkılı PA-6 kompozitlerin kompozisyonları ve üretim şartları.

Sıra No	PA6	Cam elyaf	Cam Bilya	EPDM elastomer	Kısaltma	Üretim şartları
1	100	-	-	-	PA6	*İkiz vidalı ekstruder ısıtıcı sıcaklık aralığı): 180-250 °C
2	95	-	5	-	PA6-5CB	*Enjeksiyon ısıtıcı sıcaklık aralığı: 220-245 °C
3	85	15	-	-	PA6-15CE	
4	76	15	5	4	PA6-5CB-15CE-4EPDM	

3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2’de PA6 polimeri, PA6-5CB, PA6-15CE ve PA6-5CB-15CE-4EPDM kompozitlerinin çekme mukavemeti ve çekmedeki elastiklik modülü değişimleri verilmiştir. PA6 polimerinin 74.36MPa olan çekme mukavemeti %5 oranında cam bilya ilavesi ile çok az artarak 75.89MPa değerine ulaşmıştır. PA6 polimerine ilave edilen %15 oranındaki cam elyaf ise kompozitin çekme mukavemetini %51.5 oranında artırmış ve çekme mukavemeti 112.69 MPa değerine ulaşmıştır. PA6-5CB-15CE hibrit kompozitine ilave edilen %4 oranındaki EPDM ise çekme mukavemetinin %10.3 oranında azalmasına sebep olmuştur. Elastiklik modülü değerleri incelendiğinde ise PA6 polimerine ilave edilen %5 oranındaki cam bilya elastiklik modülünü etkilemezken %15 oranında ilave edilen cam elyaf elastiklik modülünü %85.8 oranında artırmıştır. PA6-5CB-15CE hibrit

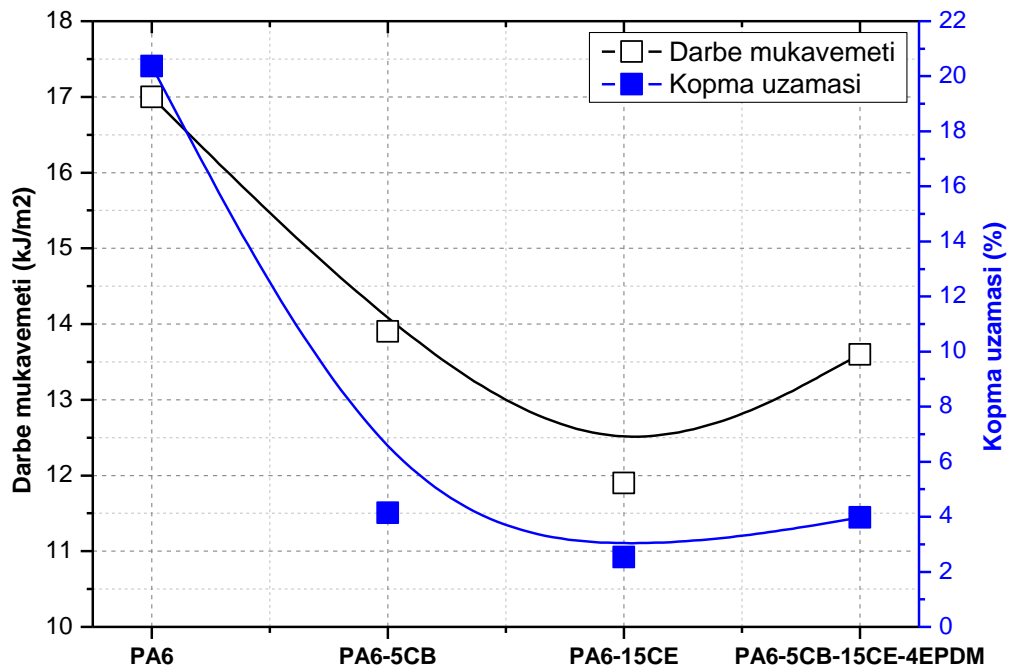
kompozitine ilave edilen %4 oranındaki EPDM ise 5188MPa olan elastiklik modülü değerini değiştirmemiş ve 5120MPa olarak elde edilmiştir. Liang ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada da cam elyafın kompozitin dayanımının artmasında önemli bir rol oynadığı, elyafın PA6 polimerinden çok daha sert/mukavemetli olduğu ve elyaf ile matris arasında iyi bir arayüzey oluşumunun yük uygulandığında etkili bir gerilim transferine sebep olarak mekanik özellikleri artırdığı belirtilmiştir. Liang (2005) yaptığı bir diğer çalışmada ise artan cam bilya miktarı ile polimer matris ile katkı arasındaki iyi veya kuvvetli bağlanmanın kompozitin çekme mukavemeti değerlerini de iyileştirdiğini belirtmiştir.



Şekil 2. PA6 polimeri, PA6-5CB, PA6-15CE ve PA6-5CB-15CE-4EPDM kompozitlerinin çekme mukavemeti ve çekmedeki elastiklik modülü değişimi

Şekil 3'te PA6 polimeri, PA6-5CB, PA6-15CE ve PA6-5CB-15CE-4EPDM kompozitlerinin izod darbe mukavemeti ve kopmadaki % uzama değişimleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PA6 polimerine ilave edilen cam bilya ve cam elyaf gibi katkıları izod darbe mukavemetini ve kopmadaki % uzama miktarlarını azaltmıştır. PA6 polimerine ilave edilen %5 oranındaki cam bilya darbe mukavemetini ve kopmadaki % uzama miktarını sırasıyla %22.3 ve %391.7 oranlarında azaltmıştır. Benzer şekilde PA6 polimerine ilave edilen %15 oranındaki cam elyaf ise darbe mukavemetini ve kopmadaki % uzama miktarını sırasıyla %42.8 ve %701.5 oranlarında azaltmıştır. Beklenildiği gibi PA6-5CB-15CE hibrit kompozitine ilave edilen %4 oranındaki EPDM ise darbe mukavemetini %14.2 oranında, kopmadaki % uzama miktarını ise %56.2 oranında artırmıştır. Cam elyaf ve cam bilya ilavesi ile darbe dayanımındaki bu azalma, polimer deformasyonunun sınırlandırılması, polimer zincirlerinin hareketinin kısıtlanması ve dolayısıyla malzemenin daha gevrek hale gelmesinden

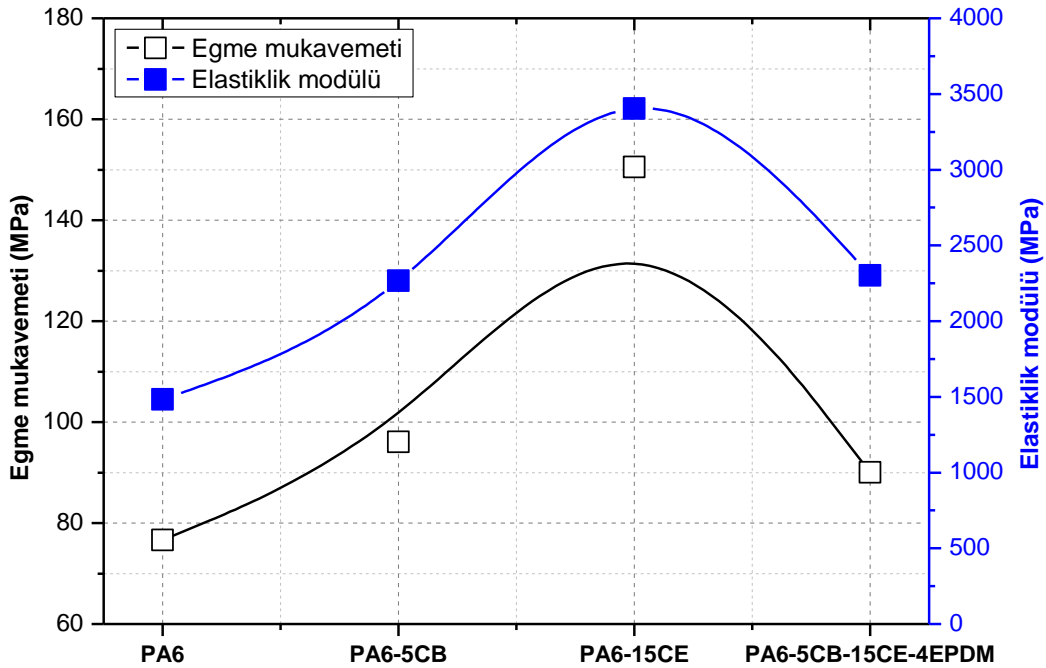
kaynaklanmaktadır. Polimer yapısı içerisindeki partiküllerin bir araya toplanması, gerilim alanları oluşturmakta ve bu partiküller mikroçatlak başlatıcı gibi davranmaktadır. Uygulanan kuvvet nedeniyle çatlak oluştuğunda, çatlak zayıf arayüzey bölgelerine doğru yayılmaktadır (Mareri ve ark., 1999). Unal (2004) tarafından yapılan çalışmada da kopmadaki % uzamanın azalmasının sebebinin katkıların makromoleküler zincir hareketliliğini engellemesi ile polimer kompozitin kırılma mukavemeti artırması olarak açıklanmıştır. Bilindiği gibi, elastomer esaslı parçacıkların polimer içerisine dahil edilmesi, matrisin darbe direncini büyük ölçüde geliştirmektedir. Artan darbe mukavemeti, hibrit sisteme ilave edilen elastomer miktarına bağlı olduğu gibi elastomer fazın polimer hibrit sistemi içerisindeki dağılımına da bağlıdır. Elastomer fazın partikül şeklindeki katkıyı sararak, partikül-polimer arayüzeyinde gerilim konsantrasyonunu azaltması darbe dayanımının artmasına sebep olmaktadır (Kristiina and Craig, 1998).



Şekil 3. PA6 polimeri, PA6-5CB, PA6-15CE ve PA6-5CB-15CE-4EPDM kompozitlerinin izod darbe mukavemeti ve kopmadaki % uzama değişimi

Şekil 4'te PA6 polimeri, PA6-5CB, PA6-15CE ve PA6-5CB-15CE-4EPDM kompozitlerinin eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değişimleri verilmiştir. PA6 polimerinin 76.62MPa ve 1483MPa olan eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değerleri %5 cam bilya ilavesi ile %25.3 ve %52.8 oranlarında artarak 96.0MPa ve 2266.9MPa değerlerine ulaşmıştır. PA6 polimerine ilave edilen %15 oranındaki cam elyaf ise kompozitin eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değerlerini %96.4 ve %129.5 oranlarında artırmıştır. Polimere ilave edilen rijit ve kuvvetli katkılar gerilim transferinde polimer matrise yardımcı olurlar ve aynı zamanda katkı miktarının artması elastiklik modülü değerlerinin de artmasına sebep olmaktadır

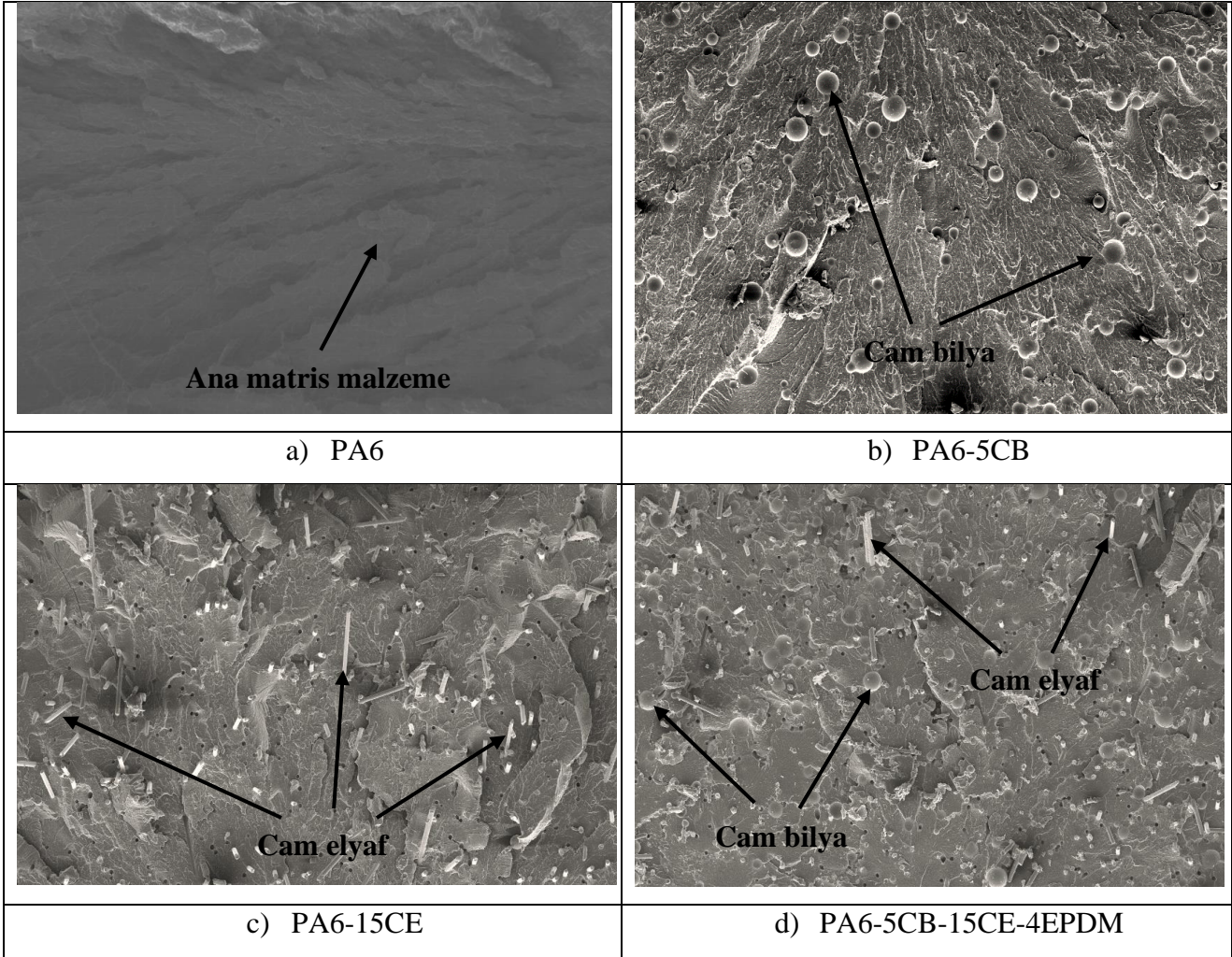
(Alghamdi, 2019; Tomar ve ark., 2010). Bilindiği gibi, polimer matrise ilave edilen farklı morfolojik yapıdaki rijit katkılar polimer matrisin deforme edilebilirliğini sınırlamakta ve polimer zincir hareketliliği azalmaktadır. Bu durum, gerilim transferini etkilemekte ve polimerin sertliği ve rijitliği (elastiklik modülü) artmaktadır (Altay ve ark., 2012; Deshmukh ve ark., 2011). PA6-5CB-15CE hibrit kompozitine ilave edilen %4 oranındaki EPDM ise eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değerlerini sırasıyla %67.1 ve %47.8 oranlarında azaltmıştır. Bunun sebebi ise EPDM elastomerinin rijitliğinin (4MPa) oldukça düşük olmasıdır (Qiu ve ark., 2010).



Şekil 4. PA6 polimeri, PA6-5CB, PA6-15CE ve PA6-5CB-15CE-4EPDM kompozitlerinin eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değişimi

Katkısız poliamit 6 polimeri ile PA6-5CB, PA6-15CE kompozitleri ve PA6-5CB-15CE-4EPDM hibrit kompozitin çekme deneyi sonrasında elde edilen kırık yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmış ve Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5a, saf poliamit 6 polimerinin kırık yüzey görüntüsü olup sünek bir görüntü sergilemektedir. Şekil 5b ise %5 cam bilya katkılı poliamit 6 kompozitini göstermekte olup cam bilyaların yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı ve PA6 polimerinin sünekliliğinin hala sürdüğü görülmektedir (Şekil 2). Şekil 5c ise %15 cam elyaf takviyeli poliamit 6 kompozitin kırık yüzeyini göstermekte olup cam elyafların da polimer bünyesinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. %15 oranında cam elyaf ilavesi kompozitin gevreklettiği ve kırık yüzeyinin düzgün olarak kırıldığı gözlenmiştir. Şekil 5d ise %5 cam bilya ile %15 cam elyaf takviyeli ve %4 EPDM elastomeri katkılı poliamit 6 hibrit kompozitin kırık yüzey görüntüsü verilmiş olup yüzeyde hem cam bilyaların hem de cam elyafların homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Yüzeyin düzgün kırıldığı, cam elyaf ve cam bilya katkılarının kompoziti

gevrekleştirdiği görülmektedir. %4 oranında EPDM elastomeri ise hibrit kompozitin tokluğunu yeterli derecede artırmadığı görülmektedir. %15 oranında cam elyaf ilavesinin ise kompoziti gevrekleştirdiği ve kırık yüzeyinin düzgün olarak kırıldığı gözlenmiştir (Şekil 2 ve Şekil 3).



Şekil 5. a) Katkısız poliamit 6 polimeri ile b)PA6-5CB kompoziti, c) PA6-15CE kompoziti ve d) PA6-5CB-15CE-4EPDM hibrit kompozitinin çekme testi sonrasında elde edilen kırık yüzey görüntüleri

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama yöntemleri kullanılarak üretilen %5 cam bilya, %15 cam elyaf ve %4 EPDM, %5 cam bilya ve %15 cam elyaf katkılı PA6 hibrit kompozitlerin mekanik özellikleri ve mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Yapılan inceleme sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

PA6 polimerine ilave edilen %5 oranında cam bilya kompozitin çekme mukavemetini yaklaşık %2 oranında artırırken elastiklik modülünü etkilememiştir. PA6 polimerine ilave edilen %15 oranındaki cam elyaf ise çekme mukavemetini %51.5 oranında, elastiklik modülünü ise %85.8

oranında artırmıştır. PA6 polimerinin eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değerleri %5 cam bilya ilavesi ile %25.3 ve %52.8 oranlarında artmıştır. PA6 polimerine ilave edilen %15 oranındaki cam elyaf ise eğme dayanımı ve eğmedeki elastiklik modülü değerlerini %96.4 ve %129.5 oranlarında artırmıştır. PA6-5CB-15CE kompozitine ilave edilen %4 oranındaki EPDM elastomeri kompozitin çekme dayanımını %10.3 oranında azaltırken elastiklik modülü ise hafif bir şekilde azalmıştır. Eğme mukavemeti ve eğmedeki elastiklik modülü değerleri ise sırasıyla %67.1 ve %47.8 oranlarında azalmıştır. PA6-5CB-15CE kompozitine ilave edilen EPDM elastomeri darbe mukavemetini %14.2 oranında, kopmadaki % uzama miktarını ise %56.2 oranında artırmıştır. Deneyde kullanılan PA6-5CB-15CE polimer kompozitinin mekanik sonuçları göz önüne alındığında ilave edilen EPDM elastomer oranının %6 veya %8'e çıkarılarak kompozit darbe dayanımının arzu edilen değere ulaşması ve optimum mekanik sonuçların elde edilmesi açısından önemlidir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Alghamdi, M. (2019). Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)/Mica composites: preparation and characterization. *Minia Journal of Engineering & Technology (MJET)*, 38(1), 244-255.
- Altay, L., Sarikanat, M., Saglam, M., Uysalman, T., and Seki, Y. (2021). The effect of various mineral fillers on thermal, mechanical, and rheological properties of polypropylene. *The journal of Research on Engineering Structures and Materials (RESM)*, 7(3), 361-373.
- Deshmukh, S.P., Rao, A.C., and Gava, V.R. (2011). Mica-filled PVC composites: Effect of particle size, filler concentration, and surface treatment of the filler, on mechanical and electrical properties of the composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24, 583-599.
- Gupta, A. K., Srinivasan, K. R., and Krishna Kumar, P. (1991). Glass fiber reinforced Polypropylene/ EPDM blends: II. Mechanical properties and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 451-462.
- Han, K., Zheng-Jun, L., and Mu-Huo, Y. (2005). Preparation and mechanical properties of long glass fiber reinforced PA6 composites prepared by a novel process. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 688-694.

- Hashemi, S. (2008). Effect of temperature on tensile properties of injection moulded short glass fibre and glass bead filled ABS hybrids. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(7), 474-484.
- Huang, L., Yuan, Q., Jiang, W., An, L., Jiang, S., and Li, R. K. Y. (2004). Mechanical and thermal properties of glass bead-filled nylon-6. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1885-1890.
- Kovacs, J.G., and Solymosy, B. (2009). Effect of glass bead content and diameter on shrinkage and warpage of injection-molded PA6. *Polymer Engineering and Science*, 49(11), 2218-2224.
- Kristiina, O., and Craig, C. (1998). Mechanical properties polypropylene-wood and morphology of impact modified flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1503-1513.
- Kuram, E. (2021). Synergistic effect of glass bead and glass fiber on the crystalline structure, thermal stability, and mechanical, rheological, and morphological properties of polyamide 6 composites. *Journal of Composite Materials*, 1-13.
- Liang, J.Z. (2005). Tensile and flexural properties of hollow glass bead-filled ABS composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 37, 361-370.
- Liang, J.Z., and Li, R.K.Y. (1998). Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene composites. *Polymer Composites*, 19(6), 698-703.
- Liang, J., Yuqiang, X., Zhiyong, W., Ping, S., Guangyi, C., and Wanxi, Z. (2014). Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 209-218.
- Mareri, P., Bastide, S., Binda, N., and Crespy, A. (1998). Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment. *Composites Science and Technology*, 58, 747-752.
- Nuruzzaman, D.M., Iqbal Asif, A.K.M., Oumer, A.N., Ismail, N.M., and Basri, S. (2016). Experimental investigation on the mechanical properties of glass fiber reinforced nylon. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 114, 012118.
- O'Connor, H. J., and Dowling, D. P. (2020). Comparison between the properties of polyamide 12 and glass bead filled polyamide 12 using the multi jet fusion printing process. *Additive Manufacturing*, 31, 100961.
- Qiu M., Xuming S., Patricia C.T., Xinmin L., and Zhongqm L. (2010). Mechanical properties of thermoplastic olefin composites: Effect of fillers content, strain rate and temperature. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 121-127.
- Ranganathan, S., Rangasamy Suguna Thangaraj, H.N., Vasudevan, A.K., and Shanmugan, D.K. (2019). Analogy of thermal properties of polyamide 6 reinforced with glass fiber and glass beads through FDM Process. *SAE Technical Paper*, 2019-28-0137.
- Tomar, N., and Maiti, S.N. (2010). Mechanical properties of mica-filled PBT/ABS composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 672-681.
- Unal, H. (2004). Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives. *Materials and Design*, 25, 483-487.
- Zaldua, N., Jon, M., Amaia de la, C., Sonia, G.A., Cristina, E., Isabel, H., Agnieszka T., and Alejandro, J.M. (2019). Nucleation and Crystallization of PA6 Composites Prepared by T-RTM: Effects of Carbon and Glass Fiber Loading. *Polymers*, 11, 1680.

Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Su Numunelerinde Paladyumun Spektrofotometrik Tayini

Zekeriyya BAHADIR^{1*}

Öz

Bu çalışmada, Pd²⁺ iyonlarının iyodür (I⁻) ile PdI₄²⁻ kompleksi oluşturarak, heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) yardımıyla kloroform fazına taşındığı ve spektrofotometre ile tayin edildiği bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ekstraksiyon verimliliğini etkileyen, pH, heksadesiltrimetilamonyum bromür konsantrasyonu, potasyum iyodür konsantrasyonu, kloroform hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen şartlarda paladyum için tayin sınırı 19 µg L⁻¹, bağıl standart sapma %2,1 ve zenginleştirme faktörü ise 10 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metodun doğruluğu, gerçek numunelere ekleme/geri kazanım testleriyle belirlenmiştir. Bu metod %94-106 geri kazanım değerleriyle, dere ve deniz suyu numunelerinde paladyum ekstraksiyonu ve tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Heksadesiltrimetilamonyum bromür, mikroekstraksiyon, paladyum.

Spectrophotometric Determination of Palladium in Water Samples by Microextraction Procedure

Abstract

A microextraction method has been developed for palladium based on the formation of an ion associate (PdI₄²⁻) between Pd²⁺ and iodide (I⁻), with the aid of hexadecyltrimethylammonium bromide as ligand, which is extractable to chloroform and determined by a spectrophotometer. Experimental parameters affecting the extraction efficiency such as pH, hexadecyltrimethylammonium bromide concentration, potassium iodide concentration, chloroform volume and foreign ion effect were optimized. The detection limit for palladium under optimized conditions was 19 µg L⁻¹, the relative standard deviation was 2.1%, and the enrichment factor was 10. The accuracy of the developed method was determined by addition/recovery tests to real samples. With 94-106% recovery values, this method has been successfully applied for the extraction and determination of palladium in stream and sea water samples.

Keywords: Hexadecyltrimethylammonium bromide, microextraction, palladium.

¹Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, zekeriyya.bahadir@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7035-1258>

1. Giriş

Paladyum (Pd), üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok sayıda ilaç ve kimyasal proseste kritik rol oynayan bir geçiş metalidir (Fanelli ve ark., 2016). Ayrıca, son yıllarda dişçilik, tıbbi cihazlar, mücevherat gibi alanlardaki kullanımı da artış göstermiştir (Liang ve ark., 2009). Paladyum aynı zamanda katalitik dönüştürücülerde karbon monoksit ve azot oksit gibi gazların, daha az zararlı olan gazlara indirgenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Pouyan ve ark., 2016; Savignan ve ark., 2021). Bu geniş uygulama alanları ile paladyum, özellikle yol kenarındaki tozlarda, topraklarda, bitki ve sulara birikerek, çevreye ve organizmalara zarar verebilmektedir (Shamsipur ve ark., 2009). Bunun ötesinde, kükürt bağlama özelliğinden dolayı paladyum, DNA, RNA, B6 vitamini ve kazein gibi kükürt içeren biyomoleküllerle koordine olabilir. Sonuç olarak, PdCl₂ ve Pd(CH₃COO)₂ gibi paladyum bileşiklerinin aşırı alımı; astım, saç dökülmesi, mide bulantısı, kardiyovasküler ve hatta kanser gibi birçok ciddi sağlık sorununa neden olabilir (Crosera ve ark., 2018; Chen ve ark., 2018; Bengtsson, 2019). Bu nedenle, çevresel ve biyolojik sistemlerde paladyum miktarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Literatürde, paladyum konsantrasyonunun tespiti için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) (Taher ve ark., 2014; Khayatian ve Sharifi, 2014), indüktif eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) (Gao ve Zhang, 2015) ve indüktif eşleştirilmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) (Suoranta ve ark., 2016) gibi analitik teknikler sıklıkla kullanılmıştır. Bu tekniklerle birlikte, ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis) kullanımı basit, maliyeti düşük ve ölçüm kesinliğinin yüksek olması nedeniyle ağır metallerin tayinlerinde hala etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Okoye ve ark., 2013; Shokoufia ve ark., 2007; Vaezzadeh ve ark., 2017). Bu gelişmiş analitik tekniklere rağmen, tayini yapılacak türün analizi bozabilecek diğer yüksek konsantrasyonlardaki türlerle bir arada bulunduğu ortamın etkisinden dolayı analitlerin kesin konsantrasyonlarının tespiti için tayin öncesinde bir önzenginleştirme adımına sıklıkla ihtiyaç duyulmaktadır (Andruch ve ark., 2012; Zang ve ark., 2009; Dadfarnia ve ark., 2013). Son yıllarda, organik çözücü kullanımını en aza indiren, basit, hızlı ve çevre dostu ön-zenginleştirme yöntemlerine odaklanılmaktadır. Bu yönelimler arasında özellikle sıvı-faz mikroekstraksiyon ve katı-faz mikroekstraksiyon yöntemleri dikkat çekmektedir (Abdi ve ark., 2020; Ezoddin ve ark., 2016; Kasa ve ark., 2019). Genel anlamıyla sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde, analiti içeren çözeltiye sudan daha ağır veya daha hafif olan ekstraksiyon çözücüsü (kloroform ve dodekanol gibi) mikrolitre seviyelerinde eklenir ve tayini yapılacak olan analit bu çözücüde zenginleştirilir. Daha sonra organik fazda zenginleştirilen analit, uygun enstrümental teknik ile tayin edilir. Bu yöntemlerde ekstraksiyon çözücünün su ile karışabilmesi için ortama dağıtıcı sıvı olarak metanol ve etanol gibi organik çözücüler de ilave edilebilir (Yan ve Wang, 2013; Kocúrová ve ark., 2012; Rezaee ve ark., 2010).

Bu çalışmada, çevresel su numunelerinde paladyum iyonlarının zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ölçüm aşaması için araştırma laboratuvarlarında kolaylıkla bulunabilecek, kullanımı basit ve sarfiyat giderleri çok düşük olan ultraviyole görünür bölge spektrofotometre (UV-vis) cihazı kullanılmıştır. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde, paladyum iyonları (Pd^{2+}) potasyum iyodür (KI) ile PdI_4^{2-} anyonik formuna dönüştürülerek katyonik yüzey aktif madde (heksadesiltrimetilamonyum bromür, CTAB) ile kloroform fazına ekstrakte edilmiştir. Tayin için gerekli analitiksel parametreler incelendikten sonra geliştirilen metot, dere ve deniz sularından paladyum iyonlarının zenginleştirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

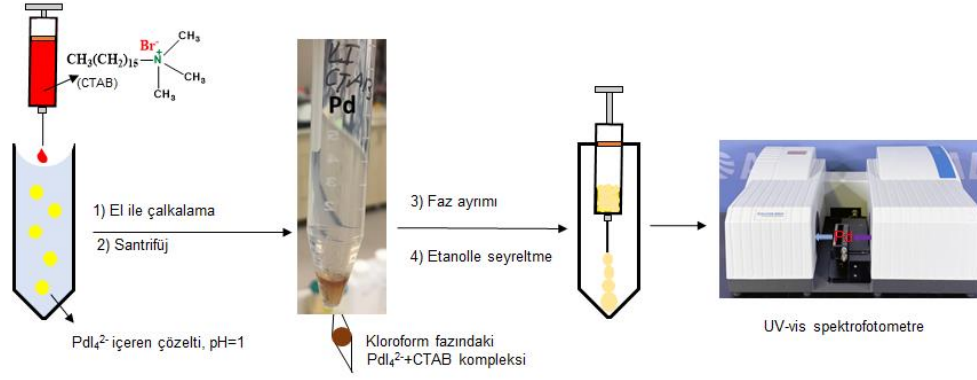
2. Materyal ve metot

2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

1000 mg L^{-1} $Pd(NO_3)_2$ standart çözeltisi, potasyum iyodür (KI, Emsure®), heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), nitrik asit (%65'lik HNO_3), hidroklorik asit (%37'lik HCl), kloroform ve etanol Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir. Tüm ölçümler, Evolution Array (Thermo Fisher Scientific) marka ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Çözeltilerde faz ayrımını elde etmek için Kubota 4200 model santrifüj (Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan) cihazı kullanılmıştır. Ultra saf su, Merck-Millipore Direct-Q® 8UV (Merck, Almanya) sisteminden elde edilmiştir.

2.2. Geliştirilen yöntem

Geliştirilen mikroekstraksiyon metodu için, 10 mL Pd^{2+} ($200 \mu g L^{-1}$) içeren model çözeltinin pH değeri nitrik asitle 1 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere 70 μL KI ($0,24 mol L^{-1}$), 100 μL CTAB ($0,0138 mol L^{-1}$) ve ardından 180 μL kloroform ($CHCl_3$) eklenerek ve çözelti birkaç saniye elle çalkalanmıştır. Çözelti daha sonra 3 dakika 3000 rpm'de santrifüjlenmiş ve kloroform fazı hafif kahverengi şeklinde deney tüpünün dibinde toplanmıştır. Sulu faz cam pipet yardımıyla kolayca dekante edildikten sonra kloroform fazı etanolla 1 mL'ye seyreltilmiş ve paladyum içeriği kuvars mikroküvet yardımı ile spektrofotometre cihazı kullanılarak 250-600 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür. Geliştirilen metodun akım şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

2.3. Örnek hazırlama

Çalışmada kullanılan deniz ve dere suyu (Güre Deresi) örnekleri Giresun ilinde toplanmış ve her bir numune safsızlıkları gidermek için 0.45 µm membran filtre kullanılarak süzülmüştür. Daha sonra bu su örneklerine, paladyum içeriğinin belirlenmesi için geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

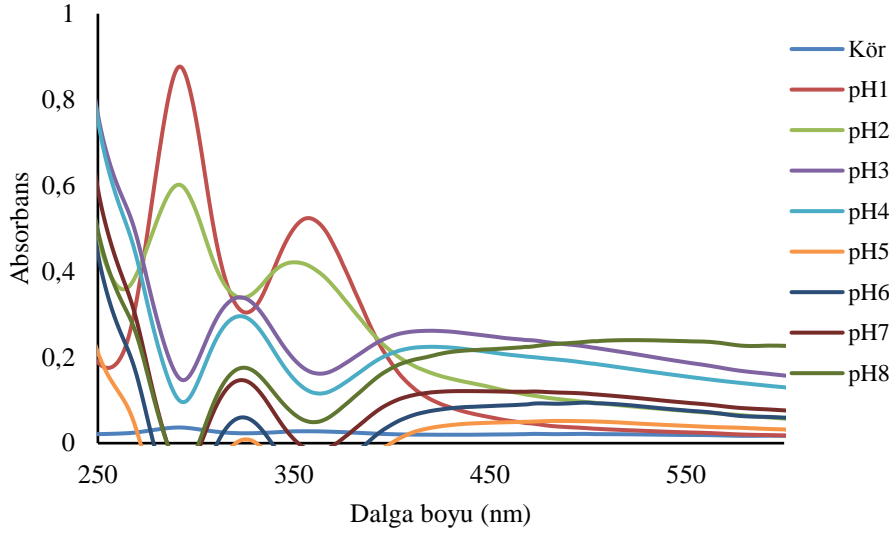
3. Bulgular

Bu çalışmada geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi iki ana basamakta açıklanabilir; ilk adımda, asidik ortamda Pd²⁺ iyonları KI ile etkileşip PdI₄²⁻ kompleksi oluşturmuş, ikinci adımda ise oluşan bu kompleks katyonik yüzey aktif madde olan CTAB ile etkileşerek kloroform fazına taşınmıştır. Paladyum iyonlarını da içeren kloroform fazı etanol ile seyreltildikten sonra elde edilen çözelti, spektrofotometre cihazı ile 250-600 nm aralığında taranmıştır. Elde edilen verilerden paladyum için maksimum absorpsiyon değerinin görüldüğü dalga boyu 293 nm olarak kaydedilmiştir. Geliştirilen metodun performansı, deneysel koşullara bağlı olduğundan ortam pH'ı, katyonik yüzey aktif madde miktarı, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, potasyum iyodür miktarı ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler dikkatlice çalışılmıştır.

3.1. pH etkisi

Çözeltinin pH dengesi, ekstraksiyon verimliliği için önemli bir husustur. Bu çalışma için paladyum iyonlarının geri kazanım değerleri üzerine pH etkisi 1-8 aralığında çalışılmıştır. Paladyum için absorpsiyonun, pH=1 değerinden sonra azaldığı Şekil 2'de görülmektedir. Bu durum, yüksek pH değerlerinde paladyum ile iyodür arasındaki kompleksin kararlılığın düşük olması şeklinde

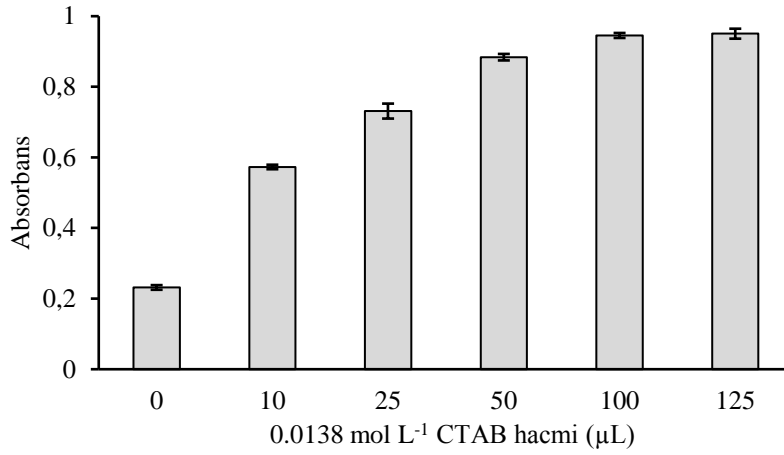
açıklanabilir. Bu açıdan, model çözeltinin pH değeri tüm çalışma boyunca 1 olarak optimize edilmiştir.



Şekil 2. pH değerinin paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃).

3.2. Heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) miktarı etkisi

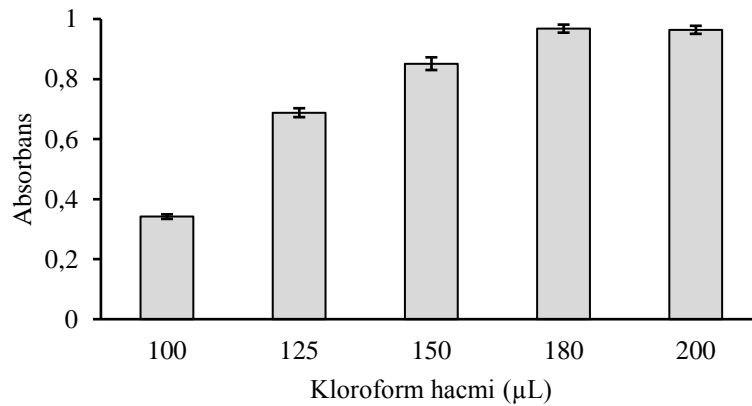
Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde, PdI₄²⁻ iyon çiftinin katyonik yüzey aktif madde olmadan kloroform fazına çok az taşındığı görülmüştür. CTAB varlığında ise paladyum iyonlarının organik faza taşınmasının daha yüksek oranda gerçekleştiği Şekil 3'de gösterilmiştir. CTAB konsantrasyonu arttıkça, paladyum için elde edilen absorbans değerinin arttığı ve daha sonra sabitlendiği görülmektedir. Bunun nedeni, nötral CTAB-PdI₄²⁻ kompleksinin anyonik PdI₄²⁻ kompleksine oranla, kloroform fazına taşınmasının daha yüksek olması ile açıklanabilir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar ile birlikte CTAB (0,0138 mol L⁻¹) hacmi 100 µL olarak seçilmiştir.



Şekil 3. CTAB konsantrasyonunun paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Hata çubukları, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

3.3. Ekstraksiyon çözücü ve hacmi etkisi

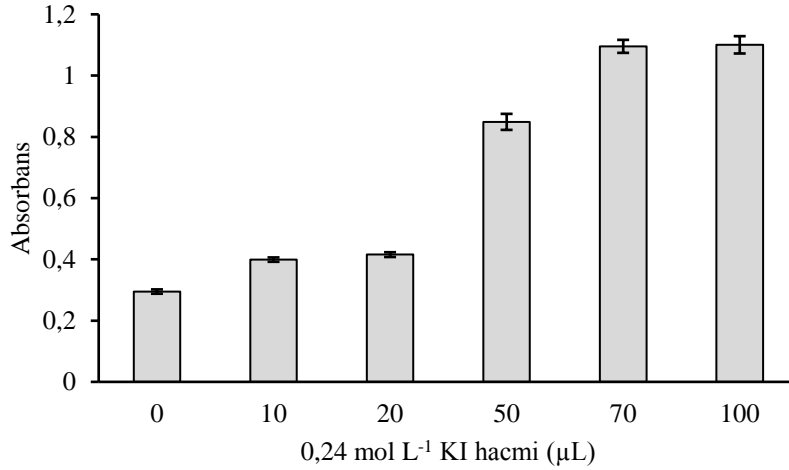
Bu çalışmada polarite indeksi ve ekstraksiyon verimliliği göz önünde bulundurularak ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanılmıştır. Literatür incelendiğinde, ekstraksiyon çözücüsünün sulu fazda dağılmasını arttırmak için metanol ve etanol gibi polar karakterli dağıtıcı sıvılar kullanıldığı görülmektedir (Mohammadi ve ark., 2010). Fakat bu çalışmada ekstraksiyon çözücüsünün sulu fazda dağılmasını sağlamak için el ile çalkalama metodu kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroformun hacmi 50-200 µL arasında incelenmiştir. Düşük hacimde kloroform kullanıldığında paladyum için elde edilen absorbans değerinin düşük olduğu Şekil 4’de görülmektedir. Bunun nedeni düşük hacimdeki kloroformun sulu çözeltinin her noktasına dağılmadığı ve CTAB-Pd yapısını yeterince hapsedemediği şeklinde açıklanabilir. Bu veriler ışığında kloroform hacmi 180 µL olarak optimize edilmiştir.



Şekil 4. Kloroform hacminin paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹). Hata çubukları, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

3.4. Potasyum iyodür etkisi

Geliştirilen bu mikroekstraksiyon yönteminde, KI varlığı büyük önem arz etmektedir. Ortamda KI olmadığında, Pd²⁺ iyonlarının katyonik karakterdeki CTAB'e bağlanması gerçekleşmemektedir. Bu açıdan KI (0,24 mol L⁻¹) konsantrasyonu 0-100 µL arasında çalışılmıştır. Şekil 5'de gösterilen verilerden, 70 µL KI miktarı optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 5. Potasyum iyodür konsantrasyonunun paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, pH=1, 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Hata çubukları, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

3.5. Yabancı iyon etkisi

Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin paladyum iyonları seçiciliği, yabancı iyon açısından incelenmiştir. Deniz ve dere sularında doğal olarak bulunabilecek klorür, sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi iyonların paladyumun geri kazanım değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ek olarak iyodür anyonu ile reaksiyon verebilecek altın, platin, gümüş, kurşun, cıva, kadmiyum iyonları ile birlikte çinko ve bakır iyonlarının da paladyumun ekstraksiyonu üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada katyonik yüzey aktif madde olarak heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanıldığından, CTAB ile potansiyel olarak bağlanma özelliği gösterebilecek fosfat, sülfat, nitrat ve florür gibi anyonik türlerin, metodun paladyum seçiciliği üzerine olan etkileri de incelenmiştir. Katyonik ve anyonik iyonların paladyum ekstraksiyonu üzerine olan etkileri Tablo 1 de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlardan çalışılan tüm türlerin, paladyumun kantitatif geri kazanımı üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu veriler ayrıca geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin paladyum iyonları için seçici olduğunu da göstermektedir.

Tablo 1. 200 µg L⁻¹ Pd²⁺ iyonlarının ekstraksiyonu üzerine yabancı iyonların etkisi. Deneysel koşullar: pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Geri kazanım değerleri, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

İyon	Eklendiği tuz	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	%Geri kazanım
Na ⁺	NaCl	20.000	106±3
K ⁺	KNO ₃	15.000	103±3
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1000	98±4
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	97±3
Au ³⁺	HAuCl ₄	1	105±4
Pt ²⁺	Pt(NO ₃) ₂	2	96±2
Hg ²⁺	Hg(NO ₃) ₂	2	97±3
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	2	96±2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	2	99±3
Zn ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	5	95±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	2	96±2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	5	97±2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	500	95±2
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	500	98±3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	3000	99±3
F ⁻	NaF	2000	94±1
Cl ⁻	NaCl	30.000	103±3

3.6. Analitik performans

Metodun bağıl standart sapması;

$$\%BSS = \frac{\text{Pd için elde edilen absorbans sinyallerinin ortalama standart sapması}}{\text{Pd için elde edilen ortalama absorbans sinyali}} \times 100$$

10 mL 200 µg L⁻¹ Pd²⁺ içeren çözeltiliye geliştirilen mikroekstraksiyon metodunun 8 kez uygulanmasıyla % 2,1 olarak hesaplanmıştır. Tayin sınırı (TS), içeriğinde Pd²⁺ iyonlarının olmadığı çözeltiliye, metodun 8 kez uygulandıktan sonra elde edilen absorbans sinyallerinin ortalama standart sapma değerlerinin 3 katı alınarak (TS= 19 µg L⁻¹ Pd²⁺) hesaplanmıştır. Geliştirilen metot için zenginleştirme faktörü (10/1= 10), model çözeltinin hacminin (10 mL), ekstraksiyon metodu sonrasında elde edilen ve spektrofotometrede ölçülen son çözelti hacmine (1 mL) bölünerek hesaplanmıştır.

3.7. Gerçek numune uygulaması

Deneysel parametreleri optimize edilen metodun doğruluğu, gerçek numunelere uygulanan ekleme/geri kazanım testleriyle kontrol edilmiştir. Bu amaçla dere ve deniz suyu numunelerine 50 µg L⁻¹ ve 100 µg L⁻¹ Pd²⁺ iyonları eklenmiş ve elde edilen absorbans değerleri kontrol çözeltilerinin

absorbans değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ekleme geri kazanım değerlerinin %94-106 aralığında olduğu Tablo 2’de görülmektedir. Elde edilen veriler, geliştirilen bu yeni ve basit mikroekstraksiyon yönteminin, su numunelerinde paladyum iyonlarının tayini için başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 2. Ekleme/geri kazanım yöntemiyle gerçek su numunelerinde paladyum konsantrasyonunun belirlenmesi. Deneysel koşullar: 10 mL su örneği, pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Geri kazanım değerleri, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

Örnek	Eklenen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	Ölçülen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	(%) Geri kazanım
Dere suyu	0	T.S.A	-
	100	97	97±2
	200	96	96±2
Deniz suyu	0	T.S.A	-
	100	105	105±3
	200	210	106±3

T.S.A: Tayin sınırının altında

4. Sonuç

Bu çalışmada, paladyum iyonlarının su numunelerinden zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için basit ve hızlı bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Metodun avantajları şöyle sıralanabilir;

- Dağıtıcı sıvı olarak metanol ve etanol gibi organik çözücüler kullanılmamıştır. Ekstraksiyon işlemi elle çalkalama süretiyle gerçekleştirilmiştir.
- Paladyum ölçümleri için literatürdeki pahalı teknikler yerine, kullanımı basit ve sarfiyat giderleri düşük olan spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.
- Potasyum iyodürün paladyum iyonları ile oluşturduğu kararlı anyonik kompleks sayesinde, paladyumun diğer ağır metaller (altın, platin, cıva, kurşun gibi) varlığında seçici şekilde tayini gerçekleştirilmiştir.

Analitik özellikleri ile geliştirilen bu mikroekstraksiyonu yönteminin, su numunelerinde paladyum tayini için yeni bir alternatif olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi (Proje no: 250221-24) Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abdi, K., Ezoddin, M., Pirooznia, N. (2020). Temperature-controlled liquid-liquid microextraction using a biocompatible hydrophobic deep eutectic solvent for microextraction of palladium from catalytic converter and road dust samples prior to ETAAS determination, *Microchemical Journal*, 157, 104999.
- Andruch, V., Kocúrová, L., Balogh, I. S., and Škrlíková, J. (2012). Recent advances in coupling single-drop and dispersive liquid-liquid microextraction with UV-vis spectrophotometry and related detection techniques, *Microchemical Journal*, 102, 1-10.
- Bengtsson, G. (2019). Hypothetical Thresholds for Effects of Platinum Group Elements. *Environment and Pollution*, 8, 39-53.
- Chen, T., Zhao, C.-Q., and Han, L.-B. (2018). Hydrophosphorylation of Alkynes Catalyzed by Palladium: Generality and Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 140(8), 3139-3155.
- Crosera, M., Mauro, M., Bovenzi, M., Adami, G., Baracchini, E., Maina, G., Filon, F. L. (2018). In vitro permeation of palladium powders through intact and damaged human skin. *Toxicology Letters*, 287, 108-112.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., and Amirkavei, M. (2013). Ultrasound-assisted emulsification-solidified floating organic drop microextraction combined with flow injection-flame atomic absorption spectrometry for the determination of palladium in water samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 37, 746-755.
- Ezoddin, M., Abdi, K., Lamei, N. (2016). Development of air assisted liquid phase microextraction based on switchable-hydrophilicity solvent for the determination of palladium in environmental samples. *Talanta*, 153, 247-252.
- Fanelli, M., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Micheloni, M., and Paoli, P. (2016). New trends in platinum and palladium complexes as antineoplastic agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 310, 41-79.
- Gao, R., and Zhang, N. (2015). ICP-OES Determination of Palladium in Palladium Jewellery Alloys Using Yttrium Internal Standard. *Atomic Spectroscopy*, 36(5), 216-220.
- Kasa, N. A., Sel, S., Özcan, B. Ç., Bakırdere, Sezgin. (2019). Determination of palladium in soil samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry after vortex-assisted ligandless preconcentration with magnetic nanoparticle-based dispersive solid-phase microextraction. *Environmental Monitoring and Assessment*. 191, 692.
- Khayatian, G., and Sharifi, K. (2014). Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for determination of palladium in water samples using dicyclohexano-18-crown-6 as extracting agent. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79, 185-191.
- Kocúrová, L., Balogh, I. S., Šandrejová, J., and Andruch, V. (2012). Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. *Microchemical Journal*, 102, 11-17.
- Liang, P., Zhao, E., and Li, F. (2009). Dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 77, 1854-1857.
- Mohammadi, S. Z., Afzali, D., Taher, M. A., and Baghelani, Y. M. (2010). Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction. *Microchimica Acta*, 168, 123-128.
- Okoye, C. O. B., Chukwunke, A. M., Ekere, N. R., and Ihedioha, J. N. (2013). Simultaneous ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometric quantitative determination of Pb, Hg, Cd, As and Ni ions in aqueous solutions using cyanidin as a chromogenic reagent. *International Journal of Physical Sciences*, 8(3), 98-102.
- Pouyan, M., Bagherian, G., and Goudarzi, N. (2016). Determination of ultra-trace palladium (II) in water, soil, and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction-atomic absorption spectrometry using 2-mercaptopbenzimidazole as a complexing agent. *Microchemical Journal*, 127, 46-51.

- Rezaee, M., Yamini, Y., and Faraji, M. (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2342-2357.
- Savignan, L., Faucher, S., Chery, P., and Lespes, G. (2021). Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state. *Chemosphere*, 271, 129517.
- Shamsipur, M., Ramezani, M., and Sadeghi, M. (2009). Preconcentration and determination of ultra trace amounts of palladium in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*, 166, 235-242.
- Shokoufia, N., Shemirani, F., and Assadi Y. (2007). Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt. *Analytica Chimica Acta*, 597, 349-356.
- Suoranta, T., Bokhari, S. N. H., Meisel, T., Niemelä, M., and Perämäki, P. (2016). Elimination of Interferences in the Determination of Palladium, Platinum and Rhodium Mass Fractions in Moss Samples using ICP-MS/MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(4), 559-569.
- Taher, M. A., Daliri, Z., and Fazelirad, H. (2014). Simultaneous extraction and preconcentration of copper, silver and palladium with modified alumina and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Chinese Chemical Letters*, 25(4), 649-654.
- Vaezzadeh, M., Shemirani, F., and Majidi, B. (2010). Microextraction technique based on ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1455-1460.
- Yan, H., and Wang, H. (2013). Recent development and applications of dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1295, 1-15.
- Zang, X.-H., Wu, Q.-H., Zhang, M.-Y., XI, G.-H., and Wang, Z. (2009). Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(2), 161-168.

Green Supplier Selection in the Textile Industry Using MCDM Methods Under the Interval-Valued Intuitionistic Fuzzy Environment

Melda KOKOÇ^{1*}

Abstract

The importance of protecting the environment is increasing day by day due to environmental concerns such as global warming, human toxicity, eutrophication, and water scarcity. For this reason, companies have started to change their production processes to be environmentally friendly. One of the necessary changes is to supply raw materials and/or products that are less harmful to the environment. Therefore, companies have to procure raw materials and/or products from green suppliers. This study, it is aimed to evaluate green suppliers for a textile industry under the interval-valued intuitionistic fuzzy (IVIF) environment, considering various environmental and economic criteria. AHP and TOPSIS methods are integrated under the IVIF environment to be used in the evaluation process of green suppliers. In the integrated method, the IVIF-AHP method is used to calculate criterion weights and the IVIF-TOPSIS method is used to rank green suppliers. At the end of the study, a sensitivity analysis is conducted to observe the effects of changes in the weights of the criteria in the selection of green suppliers for the textile industry.

Keywords: AHP, IVIF sets, MCDM, supplier selection, textile industry, TOPSIS

Aralık-Değerli Sezgisel Bulanık Ortamda ÇKKV Yöntemleri Kullanılarak Tekstil Endüstrisinde Yeşil Tedarikçi Seçimi

Öz

Küresel ısınma, insan toksisitesi, ötrofikasyon, su kıtlığı gibi çevresel kaygılar nedeniyle çevreyi korumanın önemi her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle firmalar üretim süreçlerini çevre dostu olacak şekilde değiştirmeye başlamışlardır. Gerekli değişikliklerden biri, çevreye daha az zarar veren hammadde ve/veya ürünler tedarik etmektir. Bu nedenle şirketler, yeşil tedarikçilerden hammadde ve/veya ürün tedarik etmek zorundadır. Bu çalışmada, bir tekstil endüstrisi için yeşil tedarikçilerin çeşitli çevresel ve ekonomik kriterler göz önünde bulundurularak aralık-değerli sezgisel bulanık (ADSB) ortamda değerlendirilmesi amaçlanmıştır. AHP ve TOPSIS yöntemleri, yeşil tedarikçilerin değerlendirme sürecinde kullanılmak üzere ADSB ortamda entegre edilmiştir. Entegre edilen yöntemde, ADSB-AHP yöntemi kriter ağırlıklarını hesaplamak için ve ADSB-TOPSIS yöntemi, yeşil tedarikçileri sıralamak için kullanılmıştır. Çalışmanın sonunda, tekstil sektörü için yeşil tedarikçi seçiminde kriterlerin ağırlıklarındaki değişikliklerin etkilerini gözlemlmek için bir duyarlılık analizi yapılmıştır.

Keywords: AHP, ADSB kümeler, ÇKKV, tedarikçi seçimi, tekstil endüstrisi, TOPSIS

¹Gazi University, Rectorate, 06560, Ankara, Turkey, meldakokoc@gazi.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-2035-9777>

1. Introduction

All over the world awareness of both firms and consumers on the environmental consciousness has increased over the past three decades. Consumers request from firms to satisfy their expectations at the highest level with eco-friendly products (Ecer, 2020). Therefore, being a respectful company is closely related to the improvement of production and supply processes in the production of environmentally friendly products and services, the limitation of hazardous materials, recycling activities, etc. In today's globalized world, green supplier selection (GSS) has been a very significant issue for companies because of government regulations, environmental protection interests, rapidly depleting natural resources, and stronger public awareness about environmental issues (Javad and Javad, 2020). GSS requires the inclusion of environmental criteria such as recycling, air pollution, and energy efficiency into the conventional criteria such as cost, service level, and quality in the supplier selection (SS) process. In other words, GSS integrates environmental protection awareness into conventional SS. (Banaeian, Mobli, Fahimnia, Nielsen, and Omid, 2018).

The textile and apparel industries are among the biggest polluters on the planet. Therefore, the textile and apparel industry needs to adapt to environmentally friendly practices to reduce environmental concerns such as global warming, human toxicity, eutrophication, water scarcity, etc. That is why the green supplier's selection for the textile supply chain has become a key strategy. Research on green supplier evaluation has taken more attention day by day from academic and industrial sectors (Guo, Liu, Zhang, and Yang, 2017). Especially, this research area has been popular in the literature for the last 20 years. However, it is seen that the studies on GSS for the textile sector have been carried out especially in the last 6 years and there are few papers on this subject in the literature. Some studies on GSS in the textile industry are presented in Table 1.

Acar, Onden, and Gurel (2016) analysed green and other criteria in the SS for the textile industry by 28 experts using the fuzzy AHP. Amindoust and Saghafinia (2017) offered a modular fuzzy inference system model to evaluate textile suppliers considering sustainability criteria. Guo et al. (2017) developed a FAD based MCDM framework to assess the supplier performance. Gören and Şenocak (2018) offered an integrated model including Taguchi loss functions and MACBETH to solve the GSS problem. In this model weights of criteria were calculated by using MACBETH and then suppliers were ranked by using Taguchi loss functions considering weights of criteria. B. Ecer, Aktas, and Kabak (2019) integrated AHP and VIKOR methods to determine the best green suppliers. Guarnieri and Trojan (2019) developed a multi-criteria model by integrating Copeland's method, AHP, and ELECTRE-TRI methods to support the SS process. Ulutas, Topal, and Bakhat (2019)

developed a methodology to assess and rank green suppliers. In this methodology, FPSI was used to determine the weights of attributes, and FROV was used to rank the suppliers.

Table 1. Literature review on GSS in textile industry.

Author(s)	Method(s)	Main Criteria	Sets
Acar et al. (2016)	FAHP	Cost, Delivery, Environmental management, Pollution control, Service, Green product, Quality, Strategic alliance	Fuzzy sets
Guo et al. (2017)	FAD-based MCDM Method	Quality, Cost, Delivery, Technology, Service, Environmental competency	Fuzzy sets
Amindoust and Saghafinia (2017)	Fuzzy Inference System Model	Quality, Cost, Delivery, Labour health and work safety, Environmental management system, Pollution control, Inventory level reduction, Social equities, Quality, Production capacity, Delivery time, Price, Management and organization, Service level, Environmental competencies	Fuzzy sets
Gören and Şenocak (2018)	MACBETH, Taguchi Loss Function	Traditional criteria, Socio-environmental criteria	Crisp sets
Guarnieri and Trojan (2019)	Copeland's method, AHP, ELECTRE-TRI	Green design, Green packaging, Green image, Green production, Environmental management system	Crisp sets
B. Ecer et al. (2019)	AHP, VIKOR	Cost, Defective rate, Green transportation, Environmental management, Green warehousing, Late delivery rate, Pollution control, Technical assistance, Technological capability, Economic criteria, Social criteria, Environmental criteria	Crisp sets
Ulutas et al. (2019)	FROV, FPSI	Environmental, Business structure of supplier, Quality, Social, Cost/Price, Risk, Capability of supplier	Fuzzy sets
Yang and Wang (2020)	FAHP, FTOPSIS		Fuzzy sets
Celik, Yucesan, and Gul (2021)	IT2F-BWM, IT2F-TODIM		Interval type-2 fuzzy numbers

Yang and Wang (2020) proposed an integrated MCDM model using the fuzzy AHP and the fuzzy TOPSIS to analyse suppliers according to green innovation criteria in textile manufacturing companies in China. Celik et al. (2021) combined BWM and TODIM methods under the IT2FSs. IT2FBWM is used to determine evaluation criteria and IT2F-TODIM is used to select a green supplier. Because a lot of studies are conducted in the literature concerning GSS, an overview of the articles related to the textile industry is analysed. Generally, authors (s) preferred different MCDM methods such as AHP, VIKOR, and TOPSIS because of the multi-criteria nature of the GSS. Another notable point is the set type. Some authors (B. Ecer et al., 2019; Gören and Şenocak, 2018; Guarnieri and Trojan, 2019) use crisp sets to evaluate and select suppliers. But, in some complex real life problems, decision makers may not have adequate information to assign crisp values. Some authors (Acar et al., 2016; Amindoust and Saghafinia, 2017; Guo et al., 2017; Ulutas et al., 2019; Yang and Wang, 2020) use fuzzy sets to deal with the ambiguity of linguistic terms. However, the fuzzy sets theory is not enough to define the linguistic terms due to the fact that the belonging of the element to the set is represented by the only membership degree in the fuzzy set theory (Abdullah and Najib,

2014; Boran, Genc, Kurt, and Akay, 2009; Tooranloo and Iranpour, 2017). Furthermore, it is determined that the hesitant degree is not taken into account in the papers on this research area. The hesitant degree plays an important role when the membership and non-membership degrees are not very different for two IVIFSs. Also, the hesitant degree is effective to describe the human nature of linguistic terms.

Many authors (Abdullah and Najib, 2014; S. M. Chen, Yang, Yang, Sheu, and Liao, 2012; T. Y. Chen, Wang, and Lu, 2011; Kokoc and Ersoz, 2021; Oztaysi, Onar, Kahraman, and Yavuz, 2017; Tooranloo and Iranpour, 2017) support that IVIF sets are more effective than crisp sets or fuzzy sets to represent human opinions. IVIF sets theory has been applied in a wide variety of fields by adapting it with different methods in the literature. A detailed literature study on the application areas and the methods of IVIF sets theory is included in Kokoc and Ersoz (2021)'s study.

With this motivation, in this study, an integrated MCDM method considering both the environmental protection criteria and the traditional SS criteria for GSS is developed under the IVIF environment. This MCDM method utilizes IVIF sets' strength in describing the membership, non-membership, and hesitancy for expert evaluations. The first stage gives the criteria weights by using the IVIF-AHP method that an extended version of the method suggested by Onar et al. (2015). This extension is performed by integrating the formula used to calculate weights of experts and consistency analysis into the Onar et al. (2015)'s method. The second stage using IVIF-TOPSIS proposed by Oztaysi et al. (2017) gives the rank of alternative based on criteria weights.

The consistency of IVIF sets in preference relations is conducted so as to check the quality of judgments provided by experts with paired comparisons. However, some studies that proposed the MCDM method for IVIF sets (Kahraman, Oztaysi, and Onar, 2020; Onar, Oztaysi, Otay, and Kahraman, 2015; Oztaysi et al., 2017; Tooranloo and Iranpour, 2017; Wu, Huang, and Cao, 2013) disregard the consistency analysis. In the proposed MCDM method, the multiplicative consistency analysis proposed by Liao, Xu, and Xia (2014) is used to check the consistency of PCMs.

The proposed model follows a multi-criteria modelling process, which includes: i) definition of objective and criteria; ii) calculation of weights for criteria by using IVIF-AHP; iii) evaluation of green suppliers on the criteria by using IVIF-TOPSIS. To the best of the authors' knowledge, this study is the first in which IVIF-AHP and IVIF-TOPSIS are used in GSS in the textile industry. This study also stands out with its use of IVIF sets in this research area.

The rest of the paper is organized as follows. The preliminaries about IVIF sets theory are presented in "Materials and Methods" section. Then, the proposed MCDM model for GSS is explained in this section. In "Results and Discussion" section, the case study is performed for the textile industry and the results are presented. In addition, a sensitivity analysis is conducted to observe

the changing of the alternatives' ranking with respect to the possible changes of criteria' weights. In the last section, this study is summarized.

2. Materials and Methods

Here, basic definitions, operators, and relations are explained for the IVIFSs. The hybrid method in which IVIF-TOPSIS and IVIF-AHP methods are integrated is detailed. Furthermore, the case study is performed for GSS in the textile industry.

2.1.Preliminaries

Definition 1 (Atanassov and Gargov, 1989) Let $IVIFS(X)$ denotes the family of all the $IVIFS$ s over the universe of discourse $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ and $\tilde{A} \in IVIFS(X)$ be an IVIFV given by

$$\tilde{A} = \left\langle \left[\mu_{\tilde{A}}^L(x), \mu_{\tilde{A}}^U(x) \right], \left[v_{\tilde{A}}^L(x), v_{\tilde{A}}^U(x) \right] \right\rangle. \text{ In addition, the hesitancy degree of } \tilde{A} \text{ is defined as}$$

$$\pi_{\tilde{A}} = \left[\pi_{\tilde{A}}^L(x), \pi_{\tilde{A}}^U(x) \right] = \left\langle \left[1 - \mu_{\tilde{A}}^U(x) - v_{\tilde{A}}^U(x) \right], \left[1 - \mu_{\tilde{A}}^L(x) - v_{\tilde{A}}^L(x) \right] \right\rangle.$$

Definition 2 (Atanassov and Gargov, 1989) Let $\tilde{A}, \tilde{B} \in IVIFS(X)$. A subset relation $\tilde{A} \subset \tilde{B}$ is represented as below.

$$\tilde{A} \subset \tilde{B} \Leftrightarrow \mu_{\tilde{A}}^L(x) \leq \mu_{\tilde{B}}^L(x), \mu_{\tilde{A}}^U(x) \leq \mu_{\tilde{B}}^U(x), v_{\tilde{A}}^L(x) \geq v_{\tilde{B}}^L(x) \text{ and } v_{\tilde{A}}^U(x) \geq v_{\tilde{B}}^U(x), \forall x \in X.$$

In addition, $\tilde{A} = \tilde{B} \Leftrightarrow \tilde{A} \subset \tilde{B}$ and $\tilde{A} \supset \tilde{B}$.

Definition 3 (Xu, 2007) Let $\tilde{A}_j = ([\mu_{\tilde{A}_j}^L(x), \mu_{\tilde{A}_j}^U(x)], [v_{\tilde{A}_j}^L(x), v_{\tilde{A}_j}^U(x)])$ for $j=1, 2, \dots, n$ is a collection of IVIFVs. The IVIF weighted arithmetic (IVIFWA) operator are defined as:

$$IVIFWA_{\omega}(\tilde{A}_1, \tilde{A}_2, \dots, \tilde{A}_n) = \sum_{j=1}^n \omega_j \tilde{A}_j \tag{1}$$

$$= \left(\left[1 - \prod_{j=1}^n (1 - \mu_{\tilde{A}_j}^L)^{\omega_j}, 1 - \prod_{j=1}^n (1 - \mu_{\tilde{A}_j}^U)^{\omega_j} \right], \left[\prod_{j=1}^n (v_{\tilde{A}_j}^L)^{\omega_j}, \prod_{j=1}^n (v_{\tilde{A}_j}^U)^{\omega_j} \right] \right)$$

where ω_j is the weight of IVIFVs under condition $\omega_j \in [0, 1]$ and $\sum_{j=1}^n \omega_j = 1$.

2.2.Hybrid MCDM Methodology

The procedure for performing the proposed framework is defined below step by step:

Step 1. Determine the weights of experts by using Equation 2 proposed by Mishra et al. (2020), considering the preference scale in Table 2.

$$\lambda_k = \frac{\mu_k^L + \pi_k^L \left(\frac{\mu_k^L}{\mu_k^L + v_k^L} \right) + \mu_k^U + \pi_k^U \left(\frac{\mu_k^U}{\mu_k^U + v_k^U} \right)}{\sum_{k=1}^l \mu_k^L + \pi_k^L \left(\frac{\mu_k^L}{\mu_k^L + v_k^L} \right) + \mu_k^U + \pi_k^U \left(\frac{\mu_k^U}{\mu_k^U + v_k^U} \right)} \quad (2)$$

Table 2. Preference scale for weights of experts.

Linguistic Terms	Corresponding IVIFVs
Very important-(VI)	([0.80,0.95], [0.00,0.05])
Important-(I)	([0.65,0.75], [0.15,0.20])
Medium-(M)	([0.45,0.55], [0.30,0.45])
Unimportant-(U)	([0.20,0.30], [0.55,0.70])
Very unimportant-(VU)	([0.00,0.10], [0.80,0.90])

Step 2. Create the linguistic pairwise comparison matrix (PCM) of criteria considering the expert's opinion for each expert as in Table 3.

Table 3. Linguistic PCM.

Expert k	Criterion 1	Criterion 2	...	Criterion n
Criterion 1	EE			
Criterion 2		EE		
...			EE	
Criterion n				EE

Step 3. Convert the linguistic terms to their corresponding IVIF sets using Table 4 to obtain an individual IVIF PCM \tilde{R}_k for each expert. $\tilde{R}_k = (\tilde{r}_{ijk})_{n \times n} = ([\mu_{ijk}^L, \mu_{ijk}^U], [v_{ijk}^L, v_{ijk}^U])_{n \times n}$ are formed as in Equation 3 where $i(i = 1, 2, \dots, n)$ and $j(j = 1, 2, \dots, n)$ represent criterion number. The reciprocal value of the $([\mu_{ijk}^L, \mu_{ijk}^U], [v_{ijk}^L, v_{ijk}^U])$ in \tilde{R}_k is denoted as $([v_{ijk}^L, v_{ijk}^U], [\mu_{ijk}^L, \mu_{ijk}^U])$. For exactly equal (EE) it is assigned that $([0.5, 0.5], [0.5, 0.5])$ with the reciprocal value $([0.5, 0.5], [0.5, 0.5])$.

Table 4. Preference scale for weights of criteria.

Linguistic Terms	IVIFVs
Absolutely High-(AH)	[(0.80,0.85], [0.05,0.10])
Very High-(VH)	[(0.75,0.80], [0.10,0.15])
High-(H)	[(0.65,0.70], [0.15,0.20])
Medium High-(MH)	[(0.55,0.60], [0.25,0.30])
Approximately Equal-(AE)	[(0.40,0.45], [0.35,0.45])
Medium Low-(ML)	[(0.25,0.30], [0.55,0.60])
Low-(L)	[(0.15,0.20], [0.65,0.70])
Very Low-(VL)	[(0.10,0.15], [0.75,0.80])
Absolutely Low-(AL)	[(0.05,0.10], [0.80,0.85])

$$\tilde{R}_k = \begin{matrix} & C_1 & C_2 & \dots & C_n \\ C_1 & [\mu_{11k}^L, \mu_{11k}^U], [v_{11k}^L, v_{11k}^U] & [\mu_{12k}^L, \mu_{12k}^U], [v_{12k}^L, v_{12k}^U] & \dots & [\mu_{1nk}^L, \mu_{1nk}^U], [v_{1nk}^L, v_{1nk}^U] \\ C_2 & [\mu_{21k}^L, \mu_{21k}^U], [v_{21k}^L, v_{21k}^U] & [\mu_{22k}^L, \mu_{22k}^U], [v_{22k}^L, v_{22k}^U] & \dots & [\mu_{2nk}^L, \mu_{2nk}^U], [v_{2nk}^L, v_{2nk}^U] \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & [\mu_{n1k}^L, \mu_{n1k}^U], [v_{n1k}^L, v_{n1k}^U] & [\mu_{n2k}^L, \mu_{n2k}^U], [v_{n2k}^L, v_{n2k}^U] & \dots & [\mu_{nnk}^L, \mu_{nnk}^U], [v_{nnk}^L, v_{nnk}^U] \end{matrix} \quad (3)$$

Step 4. Analyse the consistency of each IVIF PCM by using the multiplicative consistency analysis proposed by Liao, Xu, and Xia (2014). Consistency analysis stages are explained below.

(1) A perfect (or approximate) multiplicative consistent matrix ($\bar{R} = (\bar{r}_{ij})_{n \times n}$) is constructed using following rules.

(i) For $j > i + 1$, let $\bar{r}_{ij} = ([\bar{\mu}_{ij}^L, \bar{\mu}_{ij}^U], [\bar{v}_{ij}^L, \bar{v}_{ij}^U])$ where

$$\bar{\mu}_{ij}^L = \frac{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} \mu_{ik}^L \mu_{kj}^L}}{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} \mu_{ik}^L \mu_{kj}^L} + \sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} (1 - \mu_{ik}^L)(1 - \mu_{kj}^L)}}, \quad \bar{\mu}_{ij}^U = \frac{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} \mu_{ik}^U \mu_{kj}^U}}{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} \mu_{ik}^U \mu_{kj}^U} + \sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} (1 - \mu_{ik}^U)(1 - \mu_{kj}^U)}}$$

$$\bar{v}_{ij}^L = \frac{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} v_{ik}^L v_{kj}^L}}{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} v_{ik}^L v_{kj}^L} + \sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} (1 - v_{ik}^L)(1 - v_{kj}^L)}}, \quad \bar{v}_{ij}^U = \frac{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} v_{ik}^U v_{kj}^U}}{\sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} v_{ik}^U v_{kj}^U} + \sqrt[j-i-1]{\prod_{k=i+1}^{j-1} (1 - v_{ik}^U)(1 - v_{kj}^U)}}$$

(ii) For $j = i + 1$, let $\bar{r}_{ij} = r_{ij}$.

(iii) For $j < i$, let $\bar{r}_{ij} = ([\bar{v}_{ji}^L, \bar{v}_{ji}^U], [\bar{\mu}_{ji}^L, \bar{\mu}_{ji}^U])$.

(iv) End.

(2) Let p is the number of iterations, N is the maximum number of iteration, and τ is the consistency threshold. Assuming $\sigma = 1/N$ be the iteration step, the distance between the $R^{(p)}$ and \bar{R} is calculated using Equation 4. If $d(\bar{R}, R^{(p)}) < \tau$, then output $R^{(p)}$; otherwise go to next stage.

$$d(\bar{R}, R^{(p)}) = \frac{1}{4(n-1)(n-2)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n \left(\left| \bar{\mu}_{ij}^L - \mu_{ij}^{L(p)} \right| + \left| \bar{\mu}_{ij}^U - \mu_{ij}^{U(p)} \right| + \left| \bar{v}_{ij}^L - v_{ij}^{L(p)} \right| + \left| \bar{v}_{ij}^U - v_{ij}^{U(p)} \right| + \left| \bar{\pi}_{ij}^L - \pi_{ij}^{L(p)} \right| + \left| \bar{\pi}_{ij}^U - \pi_{ij}^{U(p)} \right| \right) \quad (4)$$

(3) The inconsistent matrix is repaired using the following equations, where $i, j = 1, 2, \dots, n$. After the inconsistent matrix is repaired, the distance is recalculated by returning to the previous stage.

$$\hat{\mu}_{ij}^{L(p)} = \frac{(\mu_{ij}^{L(p)})^{1-p\sigma} (\bar{\mu}_{ij}^L)^{p\sigma}}{(\mu_{ij}^{L(p)})^{1-p\sigma} (\bar{\mu}_{ij}^L)^{p\sigma} + (1 - \mu_{ij}^{L(p)})^{1-p\sigma} (1 - \bar{\mu}_{ij}^L)^{p\sigma}}, \hat{\mu}_{ij}^{U(p)} = \frac{(\mu_{ij}^{U(p)})^{1-p\sigma} (\bar{\mu}_{ij}^U)^{p\sigma}}{(\mu_{ij}^{U(p)})^{1-p\sigma} (\bar{\mu}_{ij}^U)^{p\sigma} + (1 - \mu_{ij}^{U(p)})^{1-p\sigma} (1 - \bar{\mu}_{ij}^U)^{p\sigma}}$$

$$\hat{v}_{ij}^{L(p)} = \frac{(v_{ij}^{L(p)})^{1-p\sigma} (\bar{v}_{ij}^L)^{p\sigma}}{(v_{ij}^{L(p)})^{1-p\sigma} (\bar{v}_{ij}^L)^{p\sigma} + (1 - v_{ij}^{L(p)})^{1-p\sigma} (1 - \bar{v}_{ij}^L)^{p\sigma}}, \hat{v}_{ij}^{U(p)} = \frac{(v_{ij}^{U(p)})^{1-p\sigma} (\bar{v}_{ij}^U)^{p\sigma}}{(v_{ij}^{U(p)})^{1-p\sigma} (\bar{v}_{ij}^U)^{p\sigma} + (1 - v_{ij}^{U(p)})^{1-p\sigma} (1 - \bar{v}_{ij}^U)^{p\sigma}}$$

Step 5. Aggregate the consistent IVIF PCMs using IVIFWA operator to obtain collective IVIF PCM $\tilde{R} = (\tilde{r}_{ij})_{n \times n} = ([\mu_{ij}^L, \mu_{ij}^U], [v_{ij}^L, v_{ij}^U])_{n \times n}$ as in Equation 5.

$$\tilde{R} = \begin{matrix} & C_1 & C_2 & \dots & C_n \\ C_1 & [\mu_{11}^L, \mu_{11}^U], [v_{11}^L, v_{11}^U] & [\mu_{12}^L, \mu_{12}^U], [v_{12}^L, v_{12}^U] & \dots & [\mu_{1n}^L, \mu_{1n}^U], [v_{1n}^L, v_{1n}^U] \\ C_2 & [\mu_{21}^L, \mu_{21}^U], [v_{21}^L, v_{21}^U] & [\mu_{22}^L, \mu_{22}^U], [v_{22}^L, v_{22}^U] & \dots & [\mu_{2n}^L, \mu_{2n}^U], [v_{2n}^L, v_{2n}^U] \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & [\mu_{n1}^L, \mu_{n1}^U], [v_{n1}^L, v_{n1}^U] & [\mu_{n2}^L, \mu_{n2}^U], [v_{n2}^L, v_{n2}^U] & \dots & [\mu_{nn}^L, \mu_{nn}^U], [v_{nn}^L, v_{nn}^U] \end{matrix} \quad (5)$$

Step 6. Obtain the score judgment matrix $\tilde{S} = (\tilde{s}_{ij})_{n \times n} = [\mu_{ij}^L - v_{ij}^U, \mu_{ij}^U - \mu_{ij}^L]$ as in Equation 6 and the interval multiplicative matrix $\tilde{A} = (\tilde{a}_{ij})_{n \times n} = [10^{(\mu_{ij}^U - v_{ij}^U)}, 10^{(\mu_{ij}^L - \mu_{ij}^L)}]$ as in Equation 7. The aim of this step is to convert the score judgment matrix $\tilde{S} = (\tilde{s}_{ij})_{n \times n}$ to the matrix $\tilde{A} = (\tilde{a}_{ij})_{n \times n}$ whose values are between 0 and 10.

$$\tilde{S} = \begin{matrix} & C_1 & \dots & C_n \\ C_1 & [\mu_{11}^L - v_{11}^U, \mu_{11}^U - \mu_{11}^L] & \dots & [\mu_{1n}^L - v_{1n}^U, \mu_{1n}^U - \mu_{1n}^L] \\ & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & [\mu_{n1}^L - v_{n1}^U, \mu_{n1}^U - \mu_{n1}^L] & \dots & [\mu_{nn}^L - v_{nn}^U, \mu_{nn}^U - \mu_{nn}^L] \end{matrix} \quad (6)$$

$$\tilde{A} = \begin{matrix} & C_1 & \dots & C_n \\ C_1 & \left[10^{(\mu_{11}^L - v_{11}^U)}, 10^{(\mu_{11}^U - \mu_{11}^L)} \right] & \dots & \left[10^{(\mu_{1n}^L - v_{1n}^U)}, 10^{(\mu_{1n}^U - \mu_{1n}^L)} \right] \\ & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & \left[10^{(\mu_{n1}^L - v_{n1}^U)}, 10^{(\mu_{n1}^U - \mu_{n1}^L)} \right] & \dots & \left[10^{(\mu_{nn}^L - v_{nn}^U)}, 10^{(\mu_{nn}^U - \mu_{nn}^L)} \right] \end{matrix} \quad (7)$$

Step 7. Calculate the priority vector of the interval multiplicative matrix $\tilde{A} = (\tilde{a}_{ij})_{n \times n}$ by determining the \tilde{w}_i interval for each criterion using Equation 8.

$$\tilde{w}_i = \left[\frac{\sum_{j=1}^n \tilde{a}_{ij}^L}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \tilde{a}_{ij}^U}, \frac{\sum_{j=1}^n \tilde{a}_{ij}^U}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \tilde{a}_{ij}^L} \right] = [w_i^L, w_i^U] \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

Step 8. Obtain the possibility degree matrix $P = (p_{ij})_{n \times n}$ by using Equation 9.

$$P(\tilde{w}_i > \tilde{w}_j) = p_{ij} = \frac{\min((w_i^U - w_i^L + w_j^U - w_j^L), \max(0, w_i^U - w_j^L))}{(w_i^U - w_i^L) + (w_j^U - w_j^L)} \quad (9)$$

$$\text{where } p_{ij} \geq 0, \quad p_{ij} + p_{ji} = 1, \quad p_{ii} = 0.5.$$

Step 9. Prioritize possibility degrees by Equation 10.

$$w_i = \frac{1}{n} \left[\sum_{j=1}^n p_{ij} + \frac{n}{2} - 1 \right] \quad (10)$$

Step 10. Normalize the weights vector by Equation 11.

$$w_i^T = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (11)$$

Weights of each main criterion and its sub-criteria are calculated using steps 2-10. After these steps, the second phase is started by collecting evaluations of experts' in step 11. The second phase is ended by ranking the alternatives.

Step 11. Collect the experts' evaluations using the scale presented in Table 4 for the alternatives.

Step 12. Convert to the linguistic evaluations to IVIF values to form the decision matrices \tilde{D}_k for each experts as in Equation 12.

$$\tilde{D}_k = \begin{matrix} & A_1 & A_2 & \dots & A_m \\ C_1 & [\mu_{11k}^L, \mu_{11k}^U], [v_{11k}^L, v_{11k}^U] & [\mu_{12k}^L, \mu_{12k}^U], [v_{12k}^L, v_{12k}^U] & \dots & [\mu_{1mk}^L, \mu_{1mk}^U], [v_{1mk}^L, v_{1mk}^U] \\ C_2 & [\mu_{21k}^L, \mu_{21k}^U], [v_{21k}^L, v_{21k}^U] & [\mu_{22k}^L, \mu_{22k}^U], [v_{22k}^L, v_{22k}^U] & \dots & [\mu_{2mk}^L, \mu_{2mk}^U], [v_{2mk}^L, v_{2mk}^U] \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_n & [\mu_{n1k}^L, \mu_{n1k}^U], [v_{n1k}^L, v_{n1k}^U] & [\mu_{n2k}^L, \mu_{n2k}^U], [v_{n2k}^L, v_{n2k}^U] & \dots & [\mu_{nmk}^L, \mu_{nmk}^U], [v_{nmk}^L, v_{nmk}^U] \end{matrix} \quad (12)$$

Step 13. Calculate positive ideal solution (PIS) and negative ideal solution (NIS) for kth expert are calculated from Equations 13 and 14. Here $([\mu_{1* k}^L, \mu_{1* k}^U], [v_{1* k}^L, v_{1* k}^U])$ and $([\mu_{1- k}^L, \mu_{1- k}^U], [v_{1- k}^L, v_{1- k}^U])$ represent maximum and minimum IVIF values, respectively, among the values of alternatives for ith criterion.

$$\tilde{I S}_k^+ = \left(([\mu_{1* k}^L, \mu_{1* k}^U], [v_{1* k}^L, v_{1* k}^U]), ([\mu_{2* k}^L, \mu_{2* k}^U], [v_{2* k}^L, v_{2* k}^U]), \dots, ([\mu_{n* k}^L, \mu_{n* k}^U], [v_{n* k}^L, v_{n* k}^U]) \right) \quad (13)$$

$$\tilde{I S}_k^- = \left(([\mu_{1- k}^L, \mu_{1- k}^U], [v_{1- k}^L, v_{1- k}^U]), ([\mu_{2- k}^L, \mu_{2- k}^U], [v_{2- k}^L, v_{2- k}^U]), \dots, ([\mu_{n- k}^L, \mu_{n- k}^U], [v_{n- k}^L, v_{n- k}^U]) \right) \quad (14)$$

Step 14. Calculate the separation measure D_j^{*k} and D_j^{-k} between the alternatives and PIS ($\tilde{I S}_k^+$) and NIS($\tilde{I S}_k^-$) for each expert using Equations 15 and 16, respectively.

$$D_j^{*k} = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n w_i^T \left[(\mu_{1jk}^L - \mu_{1* k}^L)^2 + (\mu_{1jk}^U - \mu_{1* k}^U)^2 + (v_{1jk}^L - v_{1* k}^L)^2 + (v_{1jk}^U - v_{1* k}^U)^2 + (\pi_{1jk}^L - \pi_{1* k}^L)^2 + (\pi_{1jk}^U - \pi_{1* k}^U)^2 \right]} \quad (15)$$

$$D_j^{-k} = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n w_i^T \left[(\mu_{1jk}^L - \mu_{1- k}^L)^2 + (\mu_{1jk}^U - \mu_{1- k}^U)^2 + (v_{1jk}^L - v_{1- k}^L)^2 + (v_{1jk}^U - v_{1- k}^U)^2 + (\pi_{1jk}^L - \pi_{1- k}^L)^2 + (\pi_{1jk}^U - \pi_{1- k}^U)^2 \right]} \quad (16)$$

Step 15. Aggregate the separation measures D_j^{*k} and D_j^{-k} by using Equation 17 and Equation 18 where λ_k is the weight of expert k. Then, obtain the closeness coefficients for alternatives by using Equation 19.

$$D_j^* = \sum_{k=1}^K \lambda_k D_j^{*k} \quad (17)$$

$$D_j^- = \sum_{k=1}^K \lambda_k D_j^{-k} \quad (18)$$

$$U_j = \frac{D_j^{-k}}{(D_j^{-k} + D_j^{*k})} \tag{19}$$

Step 16. Rank the alternatives taking into account the closeness coefficient values.

3. Results and Discussion

3.1. Case Study: Green Supplier Selection in Textile Industry

To show the application of the integrated model, a GSS problem for the textile industry is solved with this model. The data (expert's evaluations) are collected from a textile firm that wants to supply raw materials from a green supplier. There are four suppliers as candidates and evaluations of alternatives are procured by three experts in the company's procurement team. The selection of the proper green supplier depends upon a number of economic and environmental factors. Criteria used in the evaluation of candidates are determined considering literature reviews and expert opinions. A total of 12 sub-criteria are determined and these sub-criteria are grouped under two main criteria as economic performance and environmental performance. The hierarchical framework of the sub-criteria under each main criterion visualize in Fig. 1 and the explanations of main-criteria and sub-criteria are listed in Table 5.

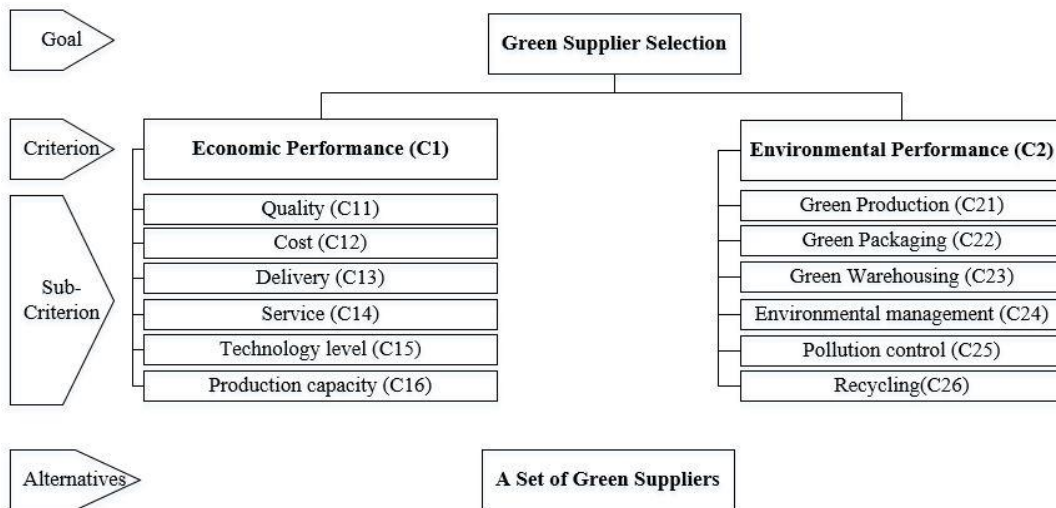


Figure 1. Criterion list for GSS.

Table 5. Explanations of main criteria and sub-criteria.

Main criteria Sub-criteria	Explanations
<i>Economic Performance (C1): The factors which demonstrate the effort of the supplier in economic performance.</i>	
Quality (C11)	The rate of acceptable material determined in the quality control process, the acquisition of quality assurance, the application of process improvement activities, importance given to the quality processes in organization and management.
Cost (12)	Consistency of supplier's offered unit variable and fixed transportation costs with industry average
Delivery (C13)	Compliance with due date, delivery date and predetermined order quantities.
Service (C14)	The ability to schedule and modify orders, compliance of stock management system of supplier with manufacture line, ability to overcome conflicts
Technology level (C15)	Technology capacity to help the new product or process development and to ensure upgraded or new products to the company, technology development to satisfy current and future demands of the company.
Production capacity (C16)	The maximum production, which can be produced with the help of available resources.
<i>Environmental Performance (C2): The factors which demonstrate the effort of the supplier in environmental performance.</i>	
Green production (C21)	The level of the establishment of environmentally-friendly processes within the production area.
Green packaging (C22)	The level of limiting the packaging waste created and of using sustainable materials (such as recyclable or biodegradable packaging elements) in packaging.
Green warehousing (C23)	The level of implementing environmentally friendly processes with the purpose of minimizing GHG emissions, energy cost, and energy consumption of a warehouse.
Environment management (C24)	Following new developments and legislation related to the environment. Compliance of processes with legislation. Having environmental certificates such as ISO 14000.
Pollution control (C25)	The level of the control in producing pollution such as air pollution, wastewater, use of harmful materials, solid wastes, energy consumption, etc.
Recycling (C26)	The process of collecting and processing materials to be discarded as garbage and transforming them into new products.

First of all, the linguistic terms in Table 2 are used to describe the importance of experts. The linguistic terms assigned to three experts are {High, Low, Medium High} respectively. Then these linguistic terms convert to IVIF sets to calculate the weights of experts. The corresponding numerical intervals are ([0.65,0.70], [0.15,0.20]), ([0.15,0.20], [0.65,0.70]), and ([0.55,0.60], [0.25,0.30]). The weights for three experts, λ_1 , λ_2 and λ_3 are calculated using Equation 2. The weights of three experts are obtained as $\lambda_1 = 0.394$, $\lambda_2 = 0.274$ and $\lambda_3 = 0.332$ respectively as in Table 6.

PCMs are filled taking into account experts' opinions for the main criteria and sub-criteria. The evaluations of the experts are given in Table 7 and Table 8. Then, these linguistic PCMs are converted to IVIF PCMs using Table 4. The consistency of the each PCM is checked using the multiplicative

consistency analysis proposed by Liao et al. (2014). The iterative steps are repeated until inconsistent matrices turn into consistent by considering the maximum number of iteration $N=5$, threshold $\tau=0.10$, and the iteration step $\sigma=0.20$. The consistency ratios obtained from each iterative step (p) are illustrated in Figure 2. After the consistency of each IVIF PCM is provided to be under 0.10, the aggregated IVIF PCMs are obtained.

Table 6. Weights of experts.

	Expert 1	Expert 2	Expert 3
Linguistic variables	Very Important	Medium	Important
IVIFVs	([0.80,0.95], [0.00,0.05])	([0.45,0.55], [0.30,0.45])	([0.65,0.75], [0.15,0.20])
Weights	0.394	0.274	0.332

Table 7. PCM of main criteria.

Expert 1	C1	C2	Expert 2	C1	C2	Expert 3	C1	C2
C1	EE	ML	C1	EE	AE	C1	EE	L
C2	MH	EE	C2	AE	EE	C2	H	EE

Table 8. PCMs of sub-criteria by experts.

Economic Performance Sub-Criteria							Environmental Performance Sub-Criteria						
Expert 1	C11	C12	C13	C14	C15	C16	Expert 1	C21	C22	C23	C24	C25	C26
C11	EE	H	MH	VH	H	H	C21	EE	H	VH	ML	ML	L
C12	L	EE	L	MH	ML	ML	C22	L	EE	H	ML	ML	VL
C13	ML	H	EE	VH	H	H	C23	VL	L	EE	VL	ML	VL
C14	VL	ML	VL	EE	L	ML	C24	MH	MH	VH	EE	VH	MH
C15	L	MH	L	H	EE	ML	C25	MH	MH	MH	VL	EE	ML
C16	L	MH	L	MH	MH	EE	C26	H	VH	VH	ML	MH	EE
Expert 2	C11	C12	C13	C14	C15	C16	Expert 2	C21	C22	C23	C24	C25	C26
C11	EE	AE	MH	H	H	MH	C21	EE	MH	H	L	ML	ML
C12	AE	EE	H	MH	MH	MH	C22	ML	EE	VH	VL	L	L
C13	ML	L	EE	H	MH	AE	C23	L	VL	EE	AL	L	VL
C14	L	ML	L	EE	ML	MH	C24	H	VH	AH	EE	H	H
C15	L	ML	ML	MH	EE	L	C25	MH	H	H	L	EE	MH
C16	ML	ML	AE	ML	H	EE	C26	MH	H	VH	L	ML	EE
Expert 3	C11	C12	C13	C14	C15	C16	Expert 3	C21	C22	C23	C24	C25	C26
C11	EE	AE	MH	VH	H	VH	C21	EE	AE	H	L	L	L
C12	AE	EE	ML	MH	H	H	C22	AE	EE	VH	VL	L	VL
C13	ML	MH	EE	H	VH	VH	C23	L	VL	EE	VL	L	AL
C14	VL	ML	L	EE	MH	AE	C24	H	VH	VH	EE	MH	ML
C15	L	L	VL	ML	EE	AE	C25	H	H	H	ML	EE	ML
C16	VL	L	VL	AE	AE	EE	C26	H	VH	AH	MH	MH	EE

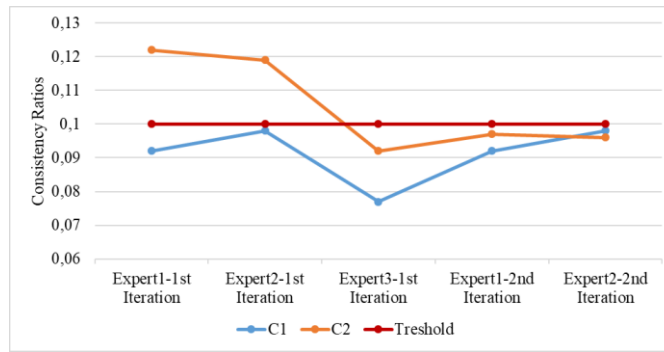


Figure 2. Consistency ratio charts.

The aggregated IVIF PCMs are created using Equation 1 as demonstrated in Tables 9, 10, and 11. To show the calculation of the values in aggregated IVIF PCMs, an example calculation is given in below. For example, the value $([0.52,0.57], [0.27,0.33])$ that is remarked in bold numbers in Table 10 illustrates the importance of C13 (Delivery) according to C12 (Cost) and it is obtained as in Equation 20.

$$\begin{aligned}
 IVIFWA(C_{13} - C_{12}) &= \left(\left[\left(1 - \left((1-0.65)^{0.394} \times (1-0.15)^{0.274} \times (1-0.55)^{0.332} \right) \right), \right. \right. \\
 &\quad \left. \left[\left(1 - \left((1-0.70)^{0.394} \times (1-0.20)^{0.274} \times (1-0.60)^{0.332} \right) \right) \right], \right. \\
 &\quad \left. \left[\left((0.15)^{0.394} \times (0.65)^{0.274} \times (0.25)^{0.332} \right), \right. \right. \\
 &\quad \left. \left[\left((0.20)^{0.394} \times (0.70)^{0.274} \times (0.30)^{0.332} \right) \right] \right) \\
 &= ([0.52, 0.57], [0.27, 0.33])
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

The score judgment matrices and the interval multiplicative matrices are calculated using Equation 6 and Equation 7. As an example of the calculations, the score judgement and interval multiplicative for the value $([0.52,0.57], [0.27,0.33])$ that shows the importance of C13 (Delivery) according to C12 (Cost) are calculated as below:

$$\tilde{s}_{C_{13},C_{12}} = [(0.515 - 0.323), (0.568 - 0.266)] = [0.192, 0.302]
 \tag{21}$$

$$\tilde{a}_{C_{13},C_{12}} = [10^{0.192}, 10^{0.302}] = [1.556, 2.004]
 \tag{22}$$

Table 9. Aggregated comparison matrix for main criteria.

	C1	C2
C1	$([0.50,0.50],[0.50,0.50])$	$([0.55,0.60],[0.25,0.30])$
C2	$([0.54,0.60],[0.24,0.29])$	$([0.50,0.50],[0.50,0.50])$

Table 10. Aggregated comparison matrix for sub-criteria of Economic Performance.

	C11	C12	C13
C11	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.52,0.57],[0.26,0.33])	([0.55,0.60],[0.25,0.30])
C12	([0.28,0.37],[0.49,0.54])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.37,0.42],[0.42,0.48])
C13	([0.25,0.30],[0.55,0.60])	([0.52,0.57],[0.27,0.33])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])
C14	([0.12,0.17],[0.73,0.78])	([0.25,0.3],[0.55,0.60])	([0.14,0.19],[0.69,0.74])
C15	([0.15,0.20],[0.65,0.70])	([0.37,0.42],[0.43,0.49])	([0.17,0.22],[0.66,0.71])
C16	([0.17,0.22],[0.66,0.71])	([0.37,0.42],[0.43,0.49])	([0.20,0.27],[0.60,0.65])
	C14	C15	C16
C11	([0.73,0.78],[0.12,0.17])	([0.65,0.70],[0.15,0.20])	([0.67,0.72],[0.16,0.21])
C12	([0.55,0.60],[0.25,0.30])	([0.50,0.55],[0.29,0.35])	([0.50,0.55],[0.29,0.35])
C13	([0.70,0.75],[0.13,0.18])	([0.67,0.72],[0.16,0.21])	([0.64,0.70],[0.17,0.23])
C14	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.34,0.39],[0.46,0.51])	([0.40,0.45],[0.39,0.46])
C15	([0.52,0.57],[0.27,0.33])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.28,0.33],[0.50,0.57])
C16	([0.42,0.49],[0.37,0.42])	([0.53,0.59],[0.26,0.31])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])

Table 12 shows the priority vector of the interval multiplicative matrix obtained by using Equation 8. Then, the possibility degree matrices are calculated as in Tables 13, 14, and 15 by using Equation 9. As an illustration of calculations, the value 0.865 which is remarked in bold number in Table 14 is computed as in Equation 23.

$$P(\tilde{w}_{C_{12}} \geq \tilde{w}_{C_{16}}) = \frac{\min((0.191 - 0.123 + 0.139 - 0.90), \max(0, (0.191 - 0.90)))}{(0.191 - 0.123) + (0.139 - 0.90)} = 0.865 \quad (23)$$

The prioritized values for the criteria are determined using Equation 10. For example, $w_{C_{25}} = 0.828$ is calculated as in Equation 24. The normalized weights vector w_i^T are calculated by normalizing the prioritized values and given in Tables 12, 13, and 14.

$$w_{C_{25}} = \frac{1}{6} \left[(0.586 + 0.845 + 1.0 + 0 + 0.5 + 0.035) + \frac{6}{2} - 1 \right] = 0.828 \quad (24)$$

According to the weights of the main criteria presented in Table 16, Environmental Performance (C2) is the main criterion for GSS, more important than Economic Performance (C1). Environmental management system (C24) is the most important sub-criterion among all 12 sub-criteria. The three criteria that follow this criterion are Quality (C11), Recycling (C26), and Delivery (C13). Then, the weights of the criteria are calculated, and linguistic decision matrices are created by using the experts' evaluations of the alternatives according to each criterion. Table 17 gives the linguistic decision matrices. After then, the linguistic terms are converted to IVIF values taking into account the scale in Table 4 to calculate the IVIF decision matrices for each expert.

Table 11. Aggregated comparison matrix for Environmental Performance sub-criteria.

	C21	C22	C23
C21	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.56,0.61],[0.23,0.30])	([0.71,0.76],[0.11,0.16])
C22	([0.25,0.32],[0.53,0.58])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.72,0.77],[0.12,0.17])
C23	([0.12,0.17],[0.70,0.76])	([0.13,0.18],[0.71,0.76])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])
C24	([0.58,0.65],[0.19,0.25])	([0.65,0.72],[0.15,0.21])	([0.77,0.82],[0.09,0.14])
C25	([0.54,0.60],[0.23,0.29])	([0.56,0.63],[0.20,0.26])	([0.58,0.65],[0.18,0.25])
C26	([0.60,0.66],[0.18,0.24])	([0.69,0.75],[0.12,0.18])	([0.75,0.80],[0.09,0.14])
	C24	C25	C26
C21	([0.20,0.26],[0.57,0.64])	([0.24,0.30],[0.53,0.59])	([0.18,0.24],[0.59,0.65])
C22	([0.16,0.22],[0.63,0.70])	([0.21,0.28],[0.55,0.61])	([0.13,0.18],[0.68,0.75])
C23	([0.09,0.14],[0.77,0.82])	([0.19,0.26],[0.57,0.64])	([0.09,0.15],[0.74,0.80])
C24	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.67,0.72],[0.16,0.21])	([0.51,0.57],[0.26,0.32])
C25	([0.17,0.22],[0.66,0.71])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])	([0.35,0.40],[0.45,0.50])
C26	([0.33,0.39],[0.45,0.51])	([0.49,0.54],[0.32,0.37])	([0.50,0.50],[0.50,0.50])

Table 12. Priority vector.

Main criteria	Priority
C1	([0.424, 0,583])
C2	([0.424, 0,596])
Economic Performance sub-criteria	Priority
C11	([0.243, 0,379])
C12	([0.123, 0,191])
C13	([0.208, 0,325])
C14	([0.061, 0,092])
C15	([0.078, 0,119])
C16	([0.090, 0,139])
Environmental Performance sub-criteria	Priority
C21	([0.116, 0,185])
C22	([0.092, 0,144])
C23	([0.034, 0,050])
C24	([0.228, 0,370])
C25	([0.124, 0,202])
C26	([0.195, 0,317])

Table 13. Possibility degree matrix and weights of the main criteria.

	C1	C2	w_i	w_i^T
C1	0.500	0.482	0.982	0.491
C2	0.518	0.500	1.018	0.509

Table 14. Possibility degree matrix and weights of the Economic Performance sub-criteria.

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	w_i	w_i^T
C11	0.500	1.000	0.674	1.000	1.000	1.000	1.196	0.239
C12	0.000	0.500	0.000	1.000	1.000	0.865	0.894	0.179
C13	0.326	1.000	0.500	1.000	1.000	1.000	1.138	0.228
C14	0.000	0.000	0.000	0.500	0.194	0.031	0.454	0.091
C15	0.000	0.000	0.000	0.806	0.500	0.327	0.605	0.121
C16	0.000	0.135	0.000	0.969	0.673	0.500	0.713	0.143

Table 15. Possibility degree matrix and weights of the Environmental Performance sub-criteria.

	C21	C22	C23	C24	C25	C26	w_i	w_i^T
C21	0.500	0.769	1.000	0.000	0.414	0.000	0.781	0.156
C22	0.231	0.500	1.000	0.000	0.155	0.000	0.648	0.130
C23	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	0.000	0.417	0.083
C24	1.000	1.000	1.000	0.500	1.000	0.662	1.194	0.239
C25	0.586	0.845	1.000	0.000	0.500	0.035	0.828	0.166
C26	1.000	1.000	1.000	0.338	0.965	0.500	1.134	0.227

The fuzzy PIS $I\tilde{S}_k^+$ and fuzzy NIS $I\tilde{S}_k^-$ are obtained for each criterion. Then the separation measure between the j th alternative and $I\tilde{S}_k^+$ for k th expert (D_j^{*k}) is calculated using Equation 15. Similarly, (D_j^{-k}) is calculated using Equation 16 and the separation measures calculated from all three experts are listed in Table 18. Separation measures are aggregated using Equation 17 and Equation 18 considering weights of experts Then, the closeness coefficient U_j of each alternative is obtained by using Equation 19 and these values are listed in Table 19. When comparing alternatives, it is accepted that the alternative with a higher closeness coefficient is a better alternative than other alternatives. So, candidate GS2 that has a highest closeness coefficient with 0.805 should be preferred. The rank of the candidates is as follows: GS2>GS3>GS1>GS4.

Table 16. Global weights of sub-criteria.

Criteria	Weight	Sub-criteria	Local Weight	Global Weight
C1	0,491	C11	0,239	0,117
		C12	0,179	0,088
		C13	0,228	0,111
		C14	0,091	0,045
		C15	0,121	0,059
		C16	0,143	0,070
C2	0,509	C21	0,156	0,080
		C22	0,130	0,066
		C23	0,083	0,043
		C24	0,239	0,122
		C25	0,166	0,084
		C26	0,227	0,116

Table 17. Alternative evaluations.

		C11	C12	C13	C14	C15	C16	C21	C22	C23	C24	C25	C26
Expert 1	GS1	MH	H	MH	AE	L	H	H	AH	MH	H	H	AE
	GS2	AH	VH	VH	L	VH	AH	VH	VH	MH	VH	AH	H
	GS3	MH	H	H	L	VH	MH	VH	VH	AE	H	AE	AE
	GS4	AE	ML	L	MH	VL	VL	MH	AE	AE	VH	L	MH
Expert 2	GS1	H	VH	AE	L	ML	MH	H	AH	H	MH	H	ML
	GS2	H	AH	H	VL	AH	VH	VH	AH	MH	AH	VH	MH
	GS3	VH	ML	H	ML	MH	VH	AH	H	AE	H	MH	H
	GS4	H	L	VL	H	VL	L	MH	ML	AE	VH	ML	VH
Expert 3	GS1	H	VH	H	MH	L	VH	H	VH	MH	MH	H	H
	GS2	VH	AH	VH	VL	VH	VH	VH	VH	MH	VH	VH	MH
	GS3	AH	AE	VH	L	AH	MH	VH	MH	MH	MH	L	L
	GS4	H	L	L	H	VL	AL	MH	ML	AE	H	L	MH

Table 18. Final separation measures from all experts.

	GS1	GS2	GS3	GS4
D_j^{*1}	0.111	0.055	0.104	0.318
D_j^{-1}	0.157	0.292	0.147	0.095
D_j^{*2}	0.165	0.079	0.030	0.298
D_j^{-2}	0.187	0.272	0.169	0.164
D_j^{*3}	0.098	0.073	0.165	0.324
D_j^{-3}	0.204	0.266	0.155	0.120

Table 19. Aggregated and closeness coefficients.

	GS1	GS2	GS3	GS4
D_j^*	0.121	0.067	0.104	0.315
D_j^-	0.181	0.278	0.156	0.122
U_j	0.598	0.805	0.600	0.280

4. Sensitivity Analyses

A sensitivity analysis is performed to analyse the effects of the changes weights of the criteria on the GSS for the textile industry. One-at-a-time sensitivity analysis is performed and analyses results are presented in Fig. 3. In this figure, the colours blue, orange, gray, and yellow indicate the alternatives GS1, GS2, GS3, and GS4 respectively. The X-axis indicates the weight of criterion, while Y-axis indicates the closeness coefficients of alternatives. In sensitivity analysis, the value of a certain weight of criterion is changed while the other weights of criteria are proportionally fixed. The sum of the weights equals 1 in each case. Using these new weights of criteria, the closeness coefficients of alternatives are recalculated.

It is seen from the graphics in Fig. 3 that in most cases the choice of the GS2 alternative appears to be more appropriate. In case of the change the weights of criteria whose quality (C11), technology level (C15), production capacity (C16), green production (C21), green warehousing (C23), environmental management (C24), pollution control (C25), recycling (C26), the G2 alternative is still the most suitable alternative. However, although it is rare, in some cases it is appropriate to choose GS1 and GS4 alternatives. GS1 is chosen when weight of the criterion service (C14) is bigger than approximately 0.30, and GS4 is chosen when weight of the criterion service (C14) is bigger than approximately 0.55. When the weights of the criteria cost (C12) and delivery (C13) are equal to 1, the closeness coefficients of all candidates are equal.

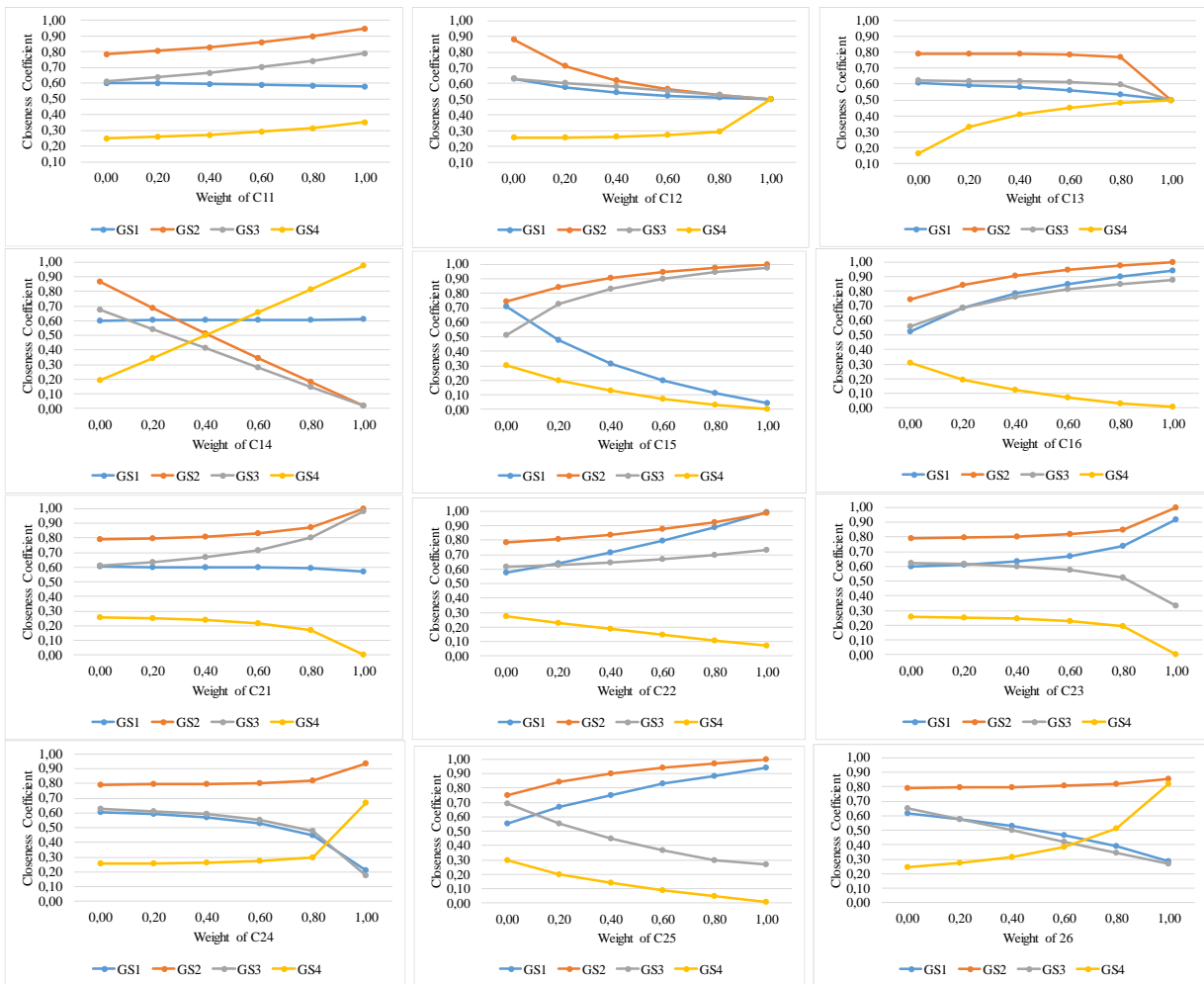


Figure 3. Results of sensitivity analyses.

5. Conclusion

The selection of the best GS in the textile industry is a difficult MCDM problem because various conflicting criteria are considered. While each of the green suppliers can ensure several advantages and at the same time may cause some risks and costs. So, the opinions of the experts regarding the

criteria should be carefully evaluated, since the criteria weights affect the ranking of the alternatives. Most of the criteria used to assess the alternative are properly evaluated by linguistic terms. Imprecise information of the decision-making process where linguistic terms are used and hesitations of experts' enhancement the difficulties of the MCDM problem. Since IVIF sets are used in the MCDM approach proposed by integrating AHP and TOPSIS methods, this model produces an effective and practical evaluation for problems with vagueness and hesitation. The hesitancy of experts is handled by the IVIF sets by both calculating the weights of criteria by PCMs using AHP and ranking the candidate green suppliers using the TOPSIS method. This integrated model can be practically applied not only to GSS for the textile industry but also to MCDM problems in different fields. For further research, it is suggested that other extended versions of fuzzy sets, such as Neutrosophic sets or spherical fuzzy sets to be used for the same problem.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Abdullah, L., and Najib, L. (2014). A new preference scale of intuitionistic fuzzy analytic hierarchy process in multi-criteria decision making problems. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 26(2), 1039-1049. doi:10.3233/ifs-130796
- Acar, A. Z., Onden, I., and Gurel, O. (2016). Evaluation of the Parameters of the Green Supplier Selection Decision in Textile Industry. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 24(5), 8-14. doi:10.5604/12303666.1215520
- Amindoust, A., and Saghafinia, A. (2017). Textile supplier selection in sustainable supply chain using a modular fuzzy inference system model. *Journal of the Textile Institute*, 108(7), 1250-1258. doi:10.1080/00405000.2016.1238130
- Atanassov, K., and Gargov, G. (1989). Interval Valued Intuitionistic Fuzzy-Sets. *Fuzzy Sets and Systems*, 31(3), 343-349. doi:10.1016/0165-0114(89)90205-4
- Banaeian, N., Mobli, H., Fahimnia, B., Nielsen, I. E., and Omid, M. (2018). Green supplier selection using fuzzy group decision making methods: A case study from the agri-food industry. *Computers & Operations Research*, 89, 337-347. doi:10.1016/j.cor.2016.02.015
- Boran, F. E., Genc, S., Kurt, M., and Akay, D. (2009). A multi-criteria intuitionistic fuzzy group decision making for supplier selection with TOPSIS method. *Expert Systems with Applications*, 36(8), 11363-11368. doi:10.1016/j.eswa.2009.03.039
- Celik, E., Yucesan, M., and Gul, M. (2021). Green supplier selection for textile industry: a case study using BWM-TODIM integration under interval type-2 fuzzy sets. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-25. doi:10.1007/s11356-021-13832-7
- Chen, S. M., Yang, M. W., Yang, S. W., Sheu, T. W., and Liao, C. J. (2012). Multicriteria fuzzy decision making based on interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Expert Systems with Applications*, 39(15), 12085-12091. doi:10.1016/j.eswa.2012.04.021
- Chen, T. Y., Wang, H. P., and Lu, Y. Y. (2011). A multicriteria group decision-making approach based on interval-valued intuitionistic fuzzy sets: A comparative perspective. *Expert Systems with Applications*, 38(6), 7647-7658. doi:10.1016/j.eswa.2010.12.096

- Ecer, B., Aktas, A., and Kabak, M. (2019). Green supplier selection of a textile manufacturer: a hybrid approach based on AHP and VIKOR. *MANAS Journal of Engineering*, 7(2), 126-135.
- Ecer, F. (2020). Multi-criteria decision making for green supplier selection using interval type-2 fuzzy AHP: a case study of a home appliance manufacturer. *Operational Research*, 1-35. doi:10.1007/s12351-020-00552-y
- Gören, H. G., and Şenocak, A. A. (2018). Macbeth Based Taguchi Loss Functions Approach for Green Supplier Selection: A Case Study in Textile Industry. *Journal of Textile & Apparel*, 28(2), 90-97.
- Guarnieri, P., and Trojan, F. (2019). Decision making on supplier selection based on social, ethical, and environmental criteria: A study in the textile industry. *Resources Conservation and Recycling*, 141, 347-361. doi:10.1016/j.resconrec.2018.10.023
- Guo, Z. X., Liu, H. T., Zhang, D. Q., and Yang, J. (2017). Green Supplier Evaluation and Selection in Apparel Manufacturing Using a Fuzzy Multi-Criteria Decision-Making Approach. *Sustainability*, 9(4), 650. doi:10.3390/su9040650
- Javad, M. O. M., and Javad, A. O. M. (2020). Green supplier selection for the steel industry using BWM and fuzzy TOPSIS: A case study of Khouzestan steel company. *Sustainable Futures*, 2, 100012.
- Kahraman, C., Oztaysi, B., and Onar, S. C. (2020). An Integrated Intuitionistic Fuzzy AHP and TOPSIS Approach to Evaluation of Outsource Manufacturers. *Journal of Intelligent Systems*, 29(1), 283-297. doi:10.1515/jisys-2017-0363
- Kokoc, M., and Ersoz, S. (2021). New Ranking Functions for Interval-Valued Intuitionistic Fuzzy Sets and Their Application to Multi-Criteria Decision-Making Problem. *Cybernetics and Information Technologies*, 21(1), 3-18. doi:10.2478/cait-2021-0001.
- Kokoc, M., and Ersoz, S. (2021). A Literature Review Of Interval-Valued Intuitionistic Fuzzy Multi-Criteria Decision-Making Methodologies. *Operations Research and Decisions*, 31(4), 89-116. doi:10.37190/ord210405.
- Liao, H. C., Xu, Z. S., and Xia, M. M. (2014). Multiplicative consistency of interval-valued intuitionistic fuzzy preference relation. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 27(6), 2969-2985. doi:10.3233/Ifs-141256
- Mishra, A. R., Rani, P., Mardani, A., Pardasani, K. R., Govindan, K., and Alrasheedi, M. (2020). Healthcare evaluation in hazardous waste recycling using novel interval-valued intuitionistic fuzzy information based on complex proportional assessment method. *Computers & Industrial Engineering*, 139, 106140. doi:10.1016/j.cie.2019.106140
- Onar, S. C., Oztaysi, B., Otay, I., and Kahraman, C. (2015). Multi-expert wind energy technology selection using interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Energy*, 90, 274-285. doi:10.1016/j.energy.2015.06.086
- Oztaysi, B., Onar, S. C., Kahraman, C., and Yavuz, M. (2017). Multi-criteria alternative-fuel technology selection using interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Transportation Research Part D-Transport and Environment*, 53, 128-148. doi:10.1016/j.trd.2017.04.003
- Tooranloo, H. S., and Iranpour, A. (2017). Supplier selection and evaluation using interval-valued intuitionistic fuzzy AHP method. *International journal of procurement management*, 10(5), 539-554.
- Ulutas, A., Topal, A., and Bakhat, R. (2019). An Application of Fuzzy Integrated Model in Green Supplier Selection. *Mathematical Problems in Engineering*, 2019. doi:10.1155/2019/4256359
- Wu, J., Huang, H. B., and Cao, Q. W. (2013). Research on AHP with interval-valued intuitionistic fuzzy sets and its application in multi-criteria decision making problems. *Applied Mathematical Modelling*, 37(24), 9898-9906. doi:10.1016/j.apm.2013.05.035
- Xu, Z. S. (2007). Methods for aggregating interval-valued intuitionistic fuzzy information and their application to decision making. *Control Decision*, 22(2), 215-219.
- Yang, Y., and Wang, Y. (2020). Supplier Selection for the Adoption of Green Innovation in Sustainable Supply Chain Management Practices: A Case of the Chinese Textile Manufacturing Industry. *Processes*, 8(6), 717. doi:10.3390/pr8060717

Arsenic and Antimony Removal from Water by Zirconium-Coated Water Treatment Plant Sludge

Berna KAVACIK^{1*}, Deniz DÖLGEN²

Abstract

In this study, the reuse potential of drinking water treatment sludge as an adsorbent was investigated for the removal of arsenic and antimony. A sludge-derived adsorbent, zirconium oxide-coated sludge, was produced by using thermal treatment and zirconium oxide coating processes, and characterization of the adsorbent was investigated. The results showed that zirconium oxide-coated sludge was mainly amorphous and had a high surface area ($170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Batch adsorption tests were performed to specify the optimum conditions for arsenic removal. The study revealed that the removal of As (T) was best achieved at pH 3. The initial arsenic concentration descended from $50 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ to the $0.25 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ at contact time, 180 min, with the adsorbent dose of 1 gL^{-1} . The isotherm data fitted fine to the Freundlich isotherm model, and adsorption capacity was found to be 7.38 mgg^{-1} . The pseudo-second order model fitted well with the experimental data ($R^2 \geq 0.999$). Column performance for arsenic and antimony removal in a fixed bed under continuous flow conditions was also studied. The adsorption process behavior was described successfully by Thomas and Yoon–Nelson models, indicating that the models were suitable for a zirconium oxide-coated sludge fix-bed column design.

Keywords: Adsorption, Antimony, Arsenic, Drinking water treatment sludge, Zirconium oxide coating

Zirkonyum Kaplı Su Arıtma Tesisi Çamurları ile Sudan Arsenik ve Antimon Giderimi

Öz

Bu çalışmada, arsenik ve antimon gideriminde içme suyu arıtma çamurlarının adsorban olarak yeniden kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Zirkonyum oksit kaplı çamur termal arıtım ve zirkonyum oksit kaplama prosesleriyle üretilmiş ve adsorbanın karakterizasyonu araştırılmıştır. Sonuçlar, zirkonyum oksit kaplı çamurun ağırlıklı olarak amorf olduğu ve yüksek yüzey alanına ($170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip olduğunu göstermiştir. Arsenik gideriminde optimum koşulların belirlenmesi amacıyla kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda optimum pH 3 olarak elde edilmiş, 1 gL^{-1} adsorban dozunda 180 dk. temas süresinde arsenik konsantrasyonu $50 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ den $0.25 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ 'ye düşmüştür. İzoterm verisi Freundlich izoterm modeline uyumu ve adsorpsiyon kapasitesi 7.38 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetiğe uyum sağladığı ($R^2 \geq 0.999$) saptanmıştır. Ayrıca sürekli akış koşullarında sabit yataklı kolonda arsenik ve antimon gideriminin kolon performansı araştırılmıştır. Adsorpsiyon proses davranışının Thomas ve Yoon–Nelson modelleri tarafından başarıyla tanımlanması, modellerin sabit yataklı kolon dizaynında zirkonyum oksit kaplı çamur için uygun olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Antimon, Arsenik, İçme suyu arıtma çamuru, Zirkonyum oksit kaplama

¹Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Environmental Engineering, Izmir, Turkey, berna_dalkiran@hotmail.com

²Dokuz Eylül University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Izmir, Turkey, deniz.dolgen@deu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1756-8917> ²<https://orcid.org/0000-0002-5888-3032>

1. Introduction

Arsenic (As) and antimony (Sb) are harmful contaminants because they have high toxicity and are regarded to be environmental pollutants of global concern (Shtangeeva et al., 2011; Lee et al., 2018). Both As and Sb belong to the same periodic group and have shown similar chemical characteristics (Lan et al., 2016). Hence, chemical similarities between As and Sb are often discussed in order to transfer the knowledge from As to Sb (Kolbe et al., 2011). Antimony is typically found with arsenic in natural groundwater aquifers. They are introduced naturally into groundwater through the weathering reactions of geogenic mineral rocks and microbial activities as well as through anthropogenic facilities like industrial discharges, mining, and farming. Although behavior of As has been investigated heretofore, the transfer of Sb into the environment is not still adequately known, and this lack of knowledge has resulted in questionable conclusions.

Arsenic, a well-known carcinogen, is considered as one of the world's most hazardous chemicals and is currently regarded as a cause of major health problems in several regions of the world. The toxicity of antimony is also presumed to be similar to that of arsenic in respect to impacts and mechanism (Xi et al., 2010). Since both pollutants are toxic and carcinogenic, their mitigation from water is of unquestionable importance. An estimated 300 million people worldwide are affected by As poisoning leading to health hazards (Kumar et al., 2021). It is also estimated that nearly 108 countries are affected by As contamination in groundwater (Shaji et al., 2021). Turkey has recently been included in the list of countries where arsenic pollution poses increasing risk. Therefore, As pollution has become an important topic of consideration in Turkey as well (Dolgen et al., 2019). In addition to the elevated levels of As concentrations, the occurrence of Sb in groundwater has also received attention. It is speculated that Sb could be a natural co-contaminant with As in some drinking-water (WHO, 2003). The coexistence of toxic As and Sb poses difficulties for their simultaneous removal. Since most groundwater systems are considered an essential source for potable water in many settlements, implementation of the mitigation measures for both As and Sb is of vital importance. Wellhead treatment systems (mainly package water treatment plants) have been proposed as an appropriate solution, especially for small communities in remote areas. Among the wellhead treatment systems, adsorption, ion exchange, and filtration processes are prominent. Adsorption is proposed as an effective and easy to manage technology to eliminate these contaminants with low sludge production. The most important problem herein is to provide efficient and low-cost adsorbent.

Therefore, in the last several decades, because use of waste materials as adsorbents contributes to cost reduction for waste disposal, researchers have attempted to enhance adsorbents from them (Sasaki et al., 2014; Ocinski et al., 2016; Soleimanifar et al., 2016; Wang et al., 2018;

Tan et al., 2018). In this framework, the use of drinking water treatment sludge (DWTS) has gained popularity because of its eco-friendly advantages (both ecologic and economic). Although its' physical and chemical characteristics depend mainly upon the raw water quality, the chemicals used for treatment, and the operating conditions (Ippolito et al., 2011), addition of metal salts to the raw water is a common practice. The addition of aluminum (Al) or iron (Fe) salts results in the generation of Al or Fe hydroxides sludges; thus, drinking water plants residuals containing Al or Fe hydroxides exhibit greater capacity to purify arsenic and antimony from water. In the literature, adsorption of arsenic, phosphate, and sulphate by DWTS have been documented by various researchers, but there is no data on the efficacy of DWTS for antimony adsorption (Caporale et al., 2013; Nagar et al., 2010; Ocinski et al., 2016; Razali et al., 2007; Sun et al., 2015; Wang et al., 2018).

Additionally, various modifications have been sought in attempts to enhance the adsorption performance of the adsorbents. Metal oxides are preferred to modify adsorbents in order to increase their affinity for arsenic species in particular. The elements such as Al, Mn, Zn, Zr, etc. have been integrated with iron oxides to produce bimetal oxides to improve the performance of iron oxides for the adsorption of anions (Li et al., 2012; Lu et al., 2015; Masue et al., 2006; Zhang et al., 2007). Lu et al. (2015) studied simultaneous removal of arsenate and antimonate on Fe/Zn layered double hydroxide and achieved a relatively high adsorption capacity (i.e., 151 mgg^{-1} and 122 mgg^{-1} for As(V) and Sb(V), respectively). Among the various elements, zirconium oxide has drawn attention due to its high resistance to reductants, oxidants, alkalis, and acids. According to Li et al. (2012), the zirconium oxide adsorption capacity was higher than that of FeOOH. Ironzirconium bimetal oxide has also been studied for antimony (V) removal by them. Ironzirconium bimetal oxide displayed a superior performance for antimony removal than ferric oxide or zirconium oxide.

The main goals of the study were to develop a sludge-derived adsorbent, and use it for arsenic and antimony removals. Since high arsenic concentrations above the standard (i.e., 10 ppb) has been measured in various drinking water sources, it has been an important topic in the agenda of Turkey (Varol and Köse, 2018; Baba and Tayfur, 2011). In addition to the elevated levels of arsenic concentrations, the occurrence of antimony in ground water has also received attention in many places because of the coexistence of As and Sb poses difficulties for their simultaneous removal (Kolbe et al. 2011; Long et al., 2022). For this reason, we focused on the simultaneous treatment of arsenic and antimony in the study. Our principal hypothesis was sludge-derived materials containing high concentration of ferric ions which have a high affinity to As, can efficiently remove the As and Sb from water, as well. In this framework, batch experiments and column studies were conducted to assess the performance of the adsorbent zirconium oxide-coated sludge (ZOC-DWTS) for arsenic and antimony removal. The operational parameters like pH, adsorbent dose, contact

time, and initial solute concentration were investigated in batch experiments. Freundlich, Langmuir, and Temkin isotherms were studied to define the adsorption mechanisms. The kinetic parameters were calculated by fitting the various kinetic models (first order, second order, pseudo-first order, and pseudo-second order reaction models). Finally, the Yoon-Nelson and Thomas models were employed to predict the column performance and breakthrough curve. It was concluded that the column packed with ZOC-DWTS could be used effectively to treat arsenic and antimony contaminated water.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of the Adsorbent (ZOC-DWTS)

The DWTS sample containing a high quantity of iron was obtained from a drinking water treatment plant in Izmir, Turkey. This treatment plant consists of cascade aeration, chemical treatment, clarification, rapid sand filter, and disinfection units. Ferric chloride is used as a coagulant in the chemical treatment process, and thus sludge containing iron hydroxide is produced. Sludge is processed in thickener and dewatering units. Sludge samples having 30-35% solid content were taken from the outlet of the filter press unit. DWTS samples were air-dried, ground, and sieved to a diameter of 0.250 mm-2 mm. Then, they were washed with deionized water until the water was colorless and then dried at 105°C (Caporale et al., 2013; Wang et al., 2016; Wang et al., 2018). Sludge samples were then heated at temperatures of 200, 400, and 600°C in an oven for 1 and 4 h. Heating used in the experiments was principally based upon the methods identified in Chen et al. (2008) and Li et al. (2014). Because the most effective temperature was found to be 200°C, batch and column experiments were performed with 200°C heated sludge. Then, heated materials were washed with deionized water and were kept at 100°C in the oven. Following the thermal process, it was modified by zirconium oxide to exploit the synergetic effect of the presence of both metals. The zirconium coating was applied for modification taking the method reported by Chaudhry et al. (2017) into consideration. Briefly, a 125 mL 0.125 M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solution was poured, and 25 g of DWTS was added to a beaker of 500 mL NaOH or HCl solutions were added to sustain the pH at about 7.5. The solution was mixed continuously for 22 hours. Afterwards, coated DWTS was held in solution for 3 h and then filtered. The ZOC-DWTS was kept at 105°C in an oven for 22 h and washed several times with pure water to eliminate slightly held oxide particles. Then, it was dried at 105°C in an oven for 3 h.

2.2. Adsorbate

All chemicals used in the experiments were reagent grade. A $1000\pm 6 \mu\text{g mL}^{-1}$ concentration of arsenic and a $1000\pm 4 \mu\text{g mL}^{-1}$ concentration of antimony stock solutions was used and preserved with 2% HNO_3 for arsenic and 5% HNO_3 +0.1% HF for antimony. Stock solutions were diluted by deionized water to obtain the desired arsenic and antimony concentrations used in the experiments.

Batch experiments were also performed with real groundwater obtained from the Bayındır-Dernekli well. Groundwater from the well contained arsenic (0.009 mg L^{-1}), antimony (0.056 mg L^{-1}), phosphate ($<0.4 \text{ mg L}^{-1}$), manganese (0.27 mg L^{-1}), and iron (0.3 mg L^{-1}) ions.

2.3. Adsorbent Characterization

In the experiments, the elemental composition of the materials was examined with an energy dispersing X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD) analysis (phase analysis) was carried out to determine the crystal structure and assign the components. The surface morphologies of the adsorbent were analyzed by a scanning electron microscope (SEM). Pore volume and surface area of the materials were determined by the Brunauer, Emmet, and Teller (BET) analysis (Nekhunguni et al., 2017; Ocinski et al., 2016).

2.4. Arsenic and Antimony Measurements

Analysis for arsenic and antimony was carried out by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7700x, with HMI). Total As and Sb concentrations were measured in the experiments. Through the analysis procedure, quality control and guarantee procedures were implemented. To control the validity of the calibration curve, CCVSS (continuous check verification standard solution) was used.

2.5. Batch Adsorption Tests

To evaluate the efficiency of the adsorbent for arsenic and antimony removal, batch adsorption experiments were performed which included the effect of process variables (i.e., pH, contact time, initial arsenic concentration, and adsorbent dose). Besides that, co-removal of the antimony ions with arsenic was conducted, mixtures of arsenic and antimony solutions with different ratios were prepared; and batch experiments were applied to determine the treatment

performance. Finally, groundwater obtained from the Bayindir-Derneikli well was used in the experiments to demonstrate the interference of the other ions in water.

In the experiments, various dosages of the adsorbent (from 0.05 g to 0.5 g) and 50 mL of arsenic containing water at various initial arsenic concentrations from 50 to 500 μgL^{-1} were put in 250 ml Erlenmeyer flasks. The pH values of the samples were arranged as 3.0, 5.0, 7.0 and 10.0 by putting in 0.1 M sodium hydroxide and hydrochloric acid (Caporale et al., 2013). The data indicated in similar studies were also considered for planning of the batch tests (Arıkan, 2017; Dayton and Basta, 2005; Gibbons and Gagnon, 2010; Makris et al., 2006). After a predetermined contact time, shaking was stopped, and the mixture in each flask was allowed to settle. After settling, samples were filtered with a 0.45 μm filter and prepared for arsenic measurements. Experiments were performed at room temperature ($23^{\circ}\text{C}\pm 2$) and repeated two times, and the mixtures were shaken at 150 rpm for various durations up to eight hours. To investigate the co-removal of antimony and arsenic, solutions including both arsenic and antimony ions were blended at different ratios in order to simulate the existing conditions in the Dernekli well. And, finally, batch experiments were conducted with groundwater to show the interference of the competing ions.

In this study, the equilibrium data were fitted to Freundlich, Langmuir, and Temkin isotherms. The adsorbent dosages varied between 1-10 gL^{-1} while other variables were kept constant. Experiments were performed for a period of 3 h (180 min) at a speed of 150 rpm. The data were respectively fitted by the Langmuir model (Eq.1), the Freundlich model (Eq. 2), and the Temkin model (Eq. 3).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$$q_e = k_f (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(A_t C_e) \quad (3)$$

where q_e (mgg^{-1}) is the quantity of arsenic adsorbed at equilibrium, q_m (mgg^{-1}) is the adsorption capacity, C_e (mgL^{-1}) is the equilibrium concentration, b (Lmg^{-1}) is the Langmuir adsorption energy, k_f (mgg^{-1}) is the Freundlich adsorption capacity, and n is the affinity coefficient. A_t (Lg^{-1}) is the Temkin equilibrium binding constant, b_t (Jmol^{-1}) is the Temkin isotherm constant, R ($8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) is the universal gas constant, and T (K) is the temperature.

To investigate the kinetic parameters for As (T) adsorption on ZOC-DWTS, the data obtained from analyses were examined using the various kinetic models given below labeled first order, second order, pseudo-first order, and pseudo-second order models. Experiments were carried out for three different initial arsenic concentrations (45.40, 107.50, and 515.20 μgL^{-1}).

2.6. Column Studies

The experiments were carried out using Plexiglas columns with a 1.7 cm internal diameter and an 80 cm length. The columns were filled with ZOC-DWTS, and, to hold the adsorbents, a strainer was placed at the bottom. The flow rate was adjusted by using a peristaltic pump (Thermo Fh100m). To start up, the columns were first filled with media and then backwashed with tap water until the effluent was colorless. Afterwards, the columns were operated with distilled water until the stable media height was obtained. The columns were operated in down-flow mode (Razali et al., 2007) at a 5 mLmin^{-1} flow rate. The adsorbate concentrations used in the study were chosen as 40 μgAsL^{-1} and 80 μgSbL^{-1} considering the actual concentrations of these ions in ground water in the region (i.e., Izmir). Utilization of the initial adsorbate concentrations similar to the existing conditions makes that the results comparable and practically applicable. The pH of the solution was three-determined in previous batch experiments. In the experiments, the effects of the bed height of the adsorbent on the column performance were analyzed while other variables kept constant. The water from the outlet were collected at different intervals and measured for the residual arsenic and antimony in order to determine the breakthrough and exhaustion volume.

During the experiments, exhausted media were regenerated by 1% NaOH solutions. For regeneration, NaOH solution was fed with the 5 mlmin^{-1} flow rate in down-flow mode, and samples were taken from outlet of the column at certain time periods, and arsenic, antimony, and iron measurements were taken. The feeding of the NaOH solution was stopped when the effluent arsenic concentration decreased to the standards by the Turkish minister of health (i.e., 10 μgL^{-1}).

2.7. Modeling of Fixed-Bed Adsorption

Development of the mathematical models is required to predict the breakthrough behavior and the performance of the fixed-bed column. Since defining the adsorption performance experimentally at different conditions (i.e., adsorbate concentrations, adsorbents, etc) takes too much time, mathematical models have been put forward to describe the process and determine the impacts of the predicted parameters on adsorption (Xu et al., 2013). Numerous mathematical models have been developed to evaluate the feasibility and efficiency of column models. The Thomas, Bohart &

Adams, Yoon-Nelson, Clark, Wolborska, and Modified Dose-Response models are the most widely used to analyze the column behavior of adsorbent-adsorbate systems. In this study, Thomas and the Yoon-Nelson model that are widely used mathematical models were evaluated in order to describe breakthrough curves for arsenic and antimony adsorption by ZOC-DWTS. The Thomas model has been widely used in the literature to predict the arsenic adsorption in fixed bed column studies (Chaudhry et. al., 2017; Brion-Roby et al., 2018). It is based on second-order reaction kinetics and is suitable for a adsorption system where external and internal diffusion limitations are invalid (Chaudhry et. al., 2017). In this study, due to its simplicity, compatibility with pseudo-second-order reaction kinetics, and other assumptions, the Thomas model was applied to define the dynamic behavior of the ZOC-DWTS column. The Yoon-Nelson model is an another interesting model for column experiments. The basic hypothesis of this model is that the decreasing rate of adsorption is directly proportional to the adsorbate adsorption and the breakthrough point on the adsorbent. Furthermore, it does not focus on the properties of the adsorbate, the type of adsorbent, and the physical properties of the column bed. Therefore, since Yoon and Nelson model is less complexed than other models and requires no detailed data, it was also applied to describe the adsorption process.

2.7.1. Thomas model

The Thomas model is widely used to describe the fixed-bed column performance (Ghribi and Chlendi, 2011; Rozada et al., 2007). Its behaviour is compatible with the Langmuir isotherm and pseudo-second-order reaction kinetics. Thomas equation can be given as

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot M}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad (4)$$

where C_t (mgL^{-1}) is the effluent concentration at a specific time C_0 (mgL^{-1}) is the influent concentration, K_{Th} ($\text{Lmin}^{-1}\text{mg}^{-1}$) is the Thomas rate constant, q_0 (mgg^{-1}) is the equilibrium uptake per gram of the adsorbent, M (g) is the amount of adsorbent in the column, t (min) is the time, and Q (Lmin^{-1}) is the flowrate when $\ln(C_0/C_t^{-1})$ is plot vs time (t), K_{Th} and q_0 can be defined at a specific flow rate using linear regression.

2.7.2. Yoon-Nelson model

The model, which is considered to be a simple theoretical model since less column data is required to construct the model, was used to explore the breakthrough character of the arsenic and antimony adsorption on ZOC-DWTS. The Yoon-Nelson model is expressed as;

$$\frac{\ln C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN}t - \frac{t_1}{2}K_{YN} \quad (5)$$

By plotting $\ln C_t/(C_0 - C_t)$ vs time, K_{YN} and $t_{1/2}$ are calculated.

3. Findings and Discussion

3.1. Adsorbent Characterization

The surface morphology of the ZOC-DWTS was analyzed by SEM. SEM images are presented in Fig. 1 at 1000x magnifications. Formation of the zirconium oxide was observed in the ZOC-DWTS images. Herein, more porous and non-homogeneous structure was attributed to the zirconium oxide coating. That these irregular structures improved because of the coating was owing to the amorphous Zr oxide. The surface area increased from $149 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ to $156 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for materials grain size $< 250 \mu\text{m}$ due to the Zr oxide particles on the surface.

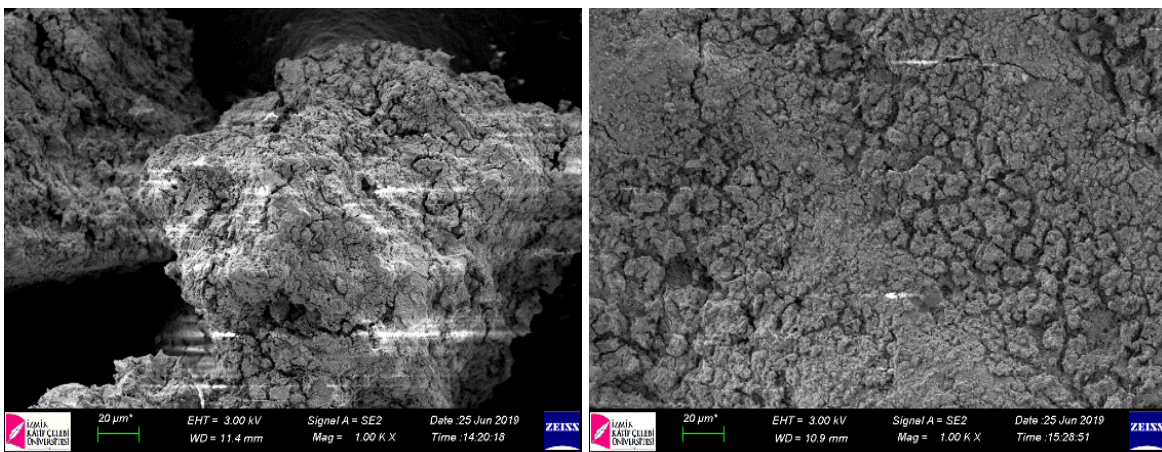


Figure 1. SEM images of ZOC-DWTS

The elemental compositions on the surface of adsorbent were realized by qualitative EDS analysis. The major components were Fe (38.02% for powder and 32.74% for granular),

O (28.69% for powder and 38.32% for granular), Zr (15.1% for powder and 11.93% for granular), and Ca (10.01% for powder and 6.29% for granular). Because EDS analysis focuses on a phase randomly, the results may not express the exact percentages, but it does provide an idea of elemental distribution. Ocinski et al. (2016) found similar results indicating the high content of iron and oxygen in residuals produced from the removal process of iron and manganese of filtration water. The superior content of oxygen might explain their existence in the oxide and oxo-hydroxide form.

Phase analysis of the materials was identified by XRD analysis, and the results are presented in Fig.2. Regarding the XRD analysis, the main phase was mostly iron compounds, calcite, oxygen, and quartz. A zirconium phase was not detected, verifying that $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ coated only on the surface of the material.

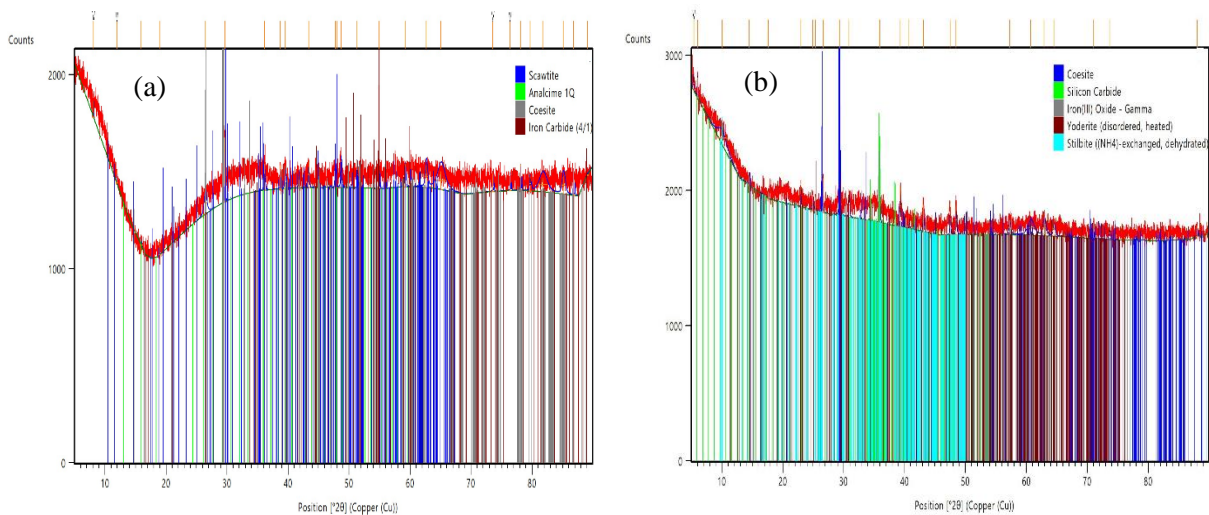


Figure 2. XRD pattern of ZOC-DWTS (a) grain size $< 250 \mu m$ and (b) grain size: $700 \mu m$, $2 mm$

The pore volume and surface area of ZOC-DWTS were assigned by BET analysis. For the powder form, coating with zirconium oxide resulted in an increase in the surface area ($156 m^2 g^{-1}$). For the granule form, no significant change was observed. The micropore volume increased from $0.0038 cm^3 g^{-1}$ to $0.00634 cm^3 g^{-1}$ when DWTS was coated with zirconium. Ocinski et al. (2016) reported that residuals in the drinking water treatment plant had a high surface area (i.e., $120 m^2 g^{-1}$). Wang et al. (2016) reported that oxygen-limited heat treatment was resulted in an improvement in the surface area. Surface area of the DWTS after treatment increased from 72.7 to $148-184 m^2 g^{-1}$. Sidhu et al. (2021) performed metals (Cu, Zn and Pb) and phosphorus removal with wood mulch coated with iron-based water treatment residuals in their study. Coated mulch performed better than uncoated mulch for all pollutants. 21% to

25% higher reductions were observed for metals and 8% higher reduction for P using coated mulch relative to uncoated mulch.

3.2. Batch Experiments

3.2.1. Determination of the Operational Parameters

The surface load of the materials affects the adsorption process and depends on the pH value of the emulsion (Chaudhry et al., 2017). The tests were carried out at different pH values (i.e., pH 3-10). The maximum As (T) removal efficiency (i.e., 99.1%) was obtained at a pH of 3 for ZOC-DWTS. The removal rate reduced with increasing pH values, and an approximately 75.7% efficiency was obtained when pH was at 10. The increase in the As(T) uptake for ZOC-DWTS material may be explained by the increase in the positive surface charges and the synergetic effect of bi-metal oxide (Fe and Zr). The surface load becomes more electronegative when pH values are greater than 7.0, resulting in the decrease of As adsorption onto the material. Similar results were stated by Ocinski et al. (2016) in that acidic conditions (i.e., less than pH 4) favored removal efficiency, and treatment performance reached almost 100%. However, treatment performance was reduced to 70% with increasing pH values.

Contact time (or reaction time) is an important parameter in batch experiments; therefore, the optimum contact was investigated in our study. Approximately 71% of arsenic was removed within 30 minutes, and at the end of two hours, 90% of the arsenic was removed. The equilibrium concentration did not change substantially after 180 minutes, which is when adsorption reached equilibrium.

The optimal adsorbent dosage was investigated by agitating one 10 gL⁻¹ dose of adsorbents in a 50 µgL⁻¹ arsenic solution. The effective dose for ZOC-DWTS was 1 gL⁻¹ to obtain the desired arsenic levels for a 50 µgL⁻¹ initial arsenic concentration (99.5% of arsenic removal was attained).

3.2.2. Adsorption Kinetic Studies

The mechanism and efficiency of the adsorption process are explained by kinetic parameters. The values of adsorption rate constants and the r^2 value, i.e., coefficients of determination, obtained from the linear plots are given in Table 1. The results in Table 1

indicated that the pseudo-second order model ($R^2 \geq 0.999$) provided a better fit to the experimental equilibrium data for As removal by ZOC-DWTS, and adsorption was achieved through the chemical interactive relationship. In addition, correlation coefficients were high, and good agreement was detected between the models and the experimentally equilibrium adsorption capacity value. Chaudhry et al. (2017), Lu et al. (2015), Nekhunguni et al. (2017) and Ren et al. (2014) reported similar results for arsenic sorption onto modified montmorillonite, Zn/Fe layered double hydroxide, iron-zirconium binary oxide-coated sand, and iron (hydr) oxide modified zeolite, respectively.

Table 1. Arsenic adsorption kinetic parameters by ZOC-DWTS

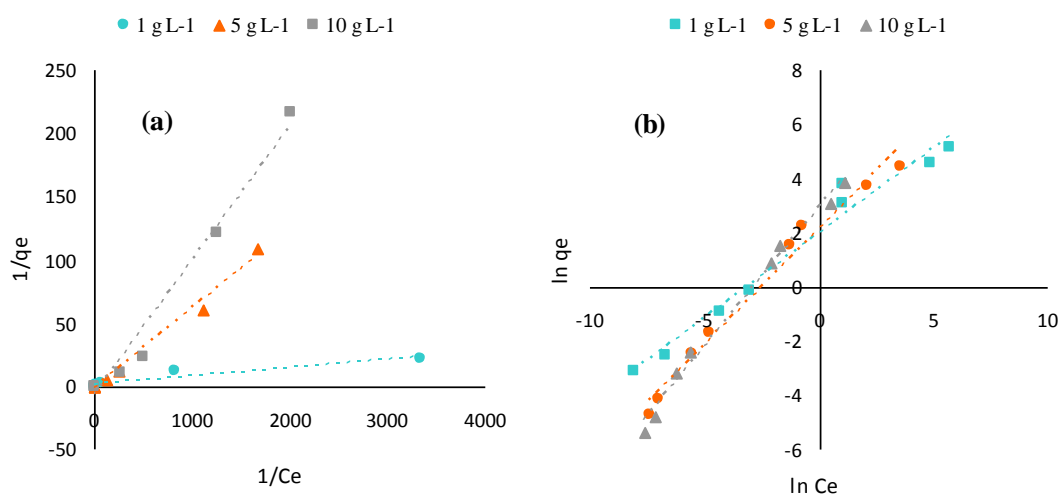
Conc.	$q_{e,exp}$	First order		Pseudo-firstorder			Second order		Pseudo-secondorder		
		k_1	R^2	kp_1	q_e	R^2	k_2	R^2	kp_2	q_e	R^2
μgL^{-1}	mgg^{-1}	min^{-1}		min^{-1}	mgg^{-1}		$\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$		$\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$	mgg^{-1}	
45.40	0.042	0.314	0.715	1.419	0.029	0.918	0.059	0.980	111.607	0.045	1.000
107.5	0.104	0.345	0.840	1.215	0.059	0.804	0.031	0.954	30.03	0.107	0.999
515.2	0.486	0.322	0.931	1.040	0.367	0.968	0.004	0.962	2.8409	0.522	0.999

3.2.3. Adsorption Isotherm Studies

Adsorption is mostly defined via isotherms, that is, functions that attribute the quantity of adsorbate to the adsorbent (Desta, 2013). The modeling results given in Table 2 show that the Freundlich model could fit the data better than others with relatively higher R^2 values ($R^2 > 0.97$). Thus, the adsorption is probably multilayer type adsorption according to the Freundlich isotherm theory. The adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) are illustrated in Fig.3; since the Temkin isotherm has very low R^2 values, the figure is not shown. As shown in Fig. 3, ZOC-DWTS showed a high adsorption capacity for arsenic. The K_f values of arsenic were determined to range from 7.380 mgg^{-1} - 18.470 mgg^{-1} for ZOC-DWTS as designated by the Freundlich model. These values were better than that of the predominantly reported adsorbents (Arıkan, 2016; Gibbons and Gagnon, 2010; Chaudhry et al., 2017; Nekhunguni et al., 2017; Ocinskiet al., 2016).

Table 2. The constants of the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms for the arsenic adsorption on ZOC-DWTS

Dose (g L ⁻¹)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	Q _{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	1/n	k _f (mg g ⁻¹)	R ²	A _T (L g ⁻¹)	bt (kJ mol ⁻¹)	R ²
1	0.842	182.000	0.913	0.620	7.380	0.972	0.196	0.243	0.726
5	0.722	22.200	0.991	0.850	8.360	0.980	0.242	0.390	0.703
10	0.137	68.500	0.979	1.030	18.470	0.989	0.435	0.643	0.627

**Figure 3.** Adsorption isotherms of arsenic on ZOC-DWTS (a) Langmuir isotherm, (b) Freundlich isotherm (Empirical conditions: arsenic concentration= 0.047-470 mg L⁻¹, adsorbent dosages= 1, 5, and 10 g L⁻¹, T=25±0.5°C, pH=3)

3.2.4. Co-removal of Arsenic and Antimony Ions

As mentioned above, experiments were performed with varying As/Sb concentrations in order to determine the optimum As/Sb ratio. The mixtures were (1) 35 µg AsL⁻¹ + 35 µg SbL⁻¹, (2) 90 µg AsL⁻¹ + 90 µg SbL⁻¹, (3) 35 µg AsL⁻¹ + 90 µg SbL⁻¹, and (4) 90 µg AsL⁻¹ + 35 µg SbL⁻¹. The results showed that almost 99% of As could be successfully removed from water. Moreover, As removals were not affected by Sb concentrations, and the adsorbent (i.e., ZOC-DWTS) could efficiently remove the As. The ZOC-DWTS was capable of sorbing more than 85% of Sb. Similar to As removal, efficiency was not affected by the As/Sb ratios.

3.2.5. Effect of Existing Ions in Groundwater on Adsorption

Groundwater sample collected from the Bayindir/Izmir region was used to show the interference of the other ions with arsenic adsorption. Batch studies were carried out in the presence of certain anions and cations found in real ground water samples. 1 g ZOC-DWTS L⁻¹ was dosed at pH 3 at 25°C in the experiments. Fe, Mn, As, and Sb concentrations in raw water were measured as 300 µg L⁻¹, 269 µg L⁻¹, 9 µg L⁻¹, and 56 µg L⁻¹, respectively. The phosphate concentration was around 4 mg L⁻¹. After adsorption, concentration of the arsenic ions reduced to about 1 µg L⁻¹, yielding 90% efficiency. Antimony concentration decreased to 17 µg L⁻¹, which were not sufficient to fulfill the standards. Similar to arsenic and antimony, Fe also decreased from 300 µg L⁻¹ to 14 µg L⁻¹. Only the manganese concentrations increased, reaching 670 µg L⁻¹. Herein, the increase in the Mn concentration following adsorption was explained by it being released from the sludge under acidic condition. The results gathered from experiments with real groundwater samples showed that the ions have an impact on the treatment performance on ZOC-DWTS.

The existence of competing anions resulted in a decrease in arsenic and antimony removal efficiencies by approximately 10% for arsenic and 15% for antimony, compared to synthetic water. Li et al. (2012) and Nekhunguni et al. (2017) indicated that phosphate ions (PO₄³⁻) had an inhibitory effect on arsenic and antimony removal at high concentrations. In this study, the impacts of phosphate ions were negligible because influent concentration was lower than 0.4 mg L⁻¹.

3.3. Column Studies

The column experiments were performed with synthetic water containing 40 µg L⁻¹ of arsenic and 80 µg L⁻¹ of antimony. The pH of the solution was set to 3 and then pumped into the column at a 5 mL min⁻¹ flow rate. The empty bed contact time was determined to be 4.54 min for a 10 cm bed depth and 9.04 min for a 20 cm bed depth. The arsenic and antimony guideline concentrations for drinking water (i.e., 10 µg L⁻¹ for As and 5 µg L⁻¹ for Sb) were defined as the breakthrough point. The breakthrough curves acquired for arsenic and antimony removal on ZOC-DWTS at a 5 mL min⁻¹ flow rate, and two different bed depths are indicated in Fig. 4. The breakthrough curves exhibited a typical S-shape, as anticipated in this study. As depicted by Fig. 4, the breakthrough volumes altered with bed depth. The breakthrough volume increased with increasing bed depth because there were further binding sites for

adsorption. The rise in adsorbent dosages in the higher beds, which supplied larger adsorption regions for arsenic, provided the rise in contaminant removal with bed depth. Conversely, because the arsenic ions did not have sufficient time to adsorb onto ZOC-DWTS at lower bed depth, a decrease in the breakthrough was achieved.

In the experiments, the breakthrough volume increased from 4420 L (195000 BV) to 7444 L (165000 BV) with an increasing bed depth from 10 to 20 cm for arsenic. Similarly, the column exhaustion volume increased with the increase in bed depth. Exhausted volumes raised from 8020 L and 13780 L for the 10 and 20 cm of bed depths. The results for the ZOC-DWTS were better than those achieved by Pal (2001) and Gibbons and Gagnon (2010). Pal (2001) used GFH for arsenic removal. The desired arsenic concentration (i.e., $10 \mu\text{g L}^{-1}$) was obtained at a 60000-bed volume (BV), which were lower than this study.

Breakthrough curves for antimony removal at different bed depths are also shown in Fig. 4. For antimony adsorption, ZOC-DWTS achieved antimony removal of 22000 and 18000 bed volumes for 20 cm and 10 cm bed depths, respectively. Then, antimony concentrations rose above $5 \mu\text{g SbL}^{-1}$. Similarly, exhausted volumes increased from 3412 L to 6004 L, with increasing depths. Therefore, the results revealed that increasing bed depth caused more active adsorption sites, providing additional treated volume until the exhaustion point. Ilavsky (2008) used the Bayoxide E33 and GEH for the removal of antimony for 62.50 and 65.10 $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations and found that the GEH adsorbent is more efficient (1288 bed volume) for antimony removal in regard to Bayoxide E33. However, in this study, ZOC-DWTS were reached breakthrough point after 22000 bed volumes at a bed depth of 20 cm and was thus found to be more effective than GEH and Bayoxide E33.

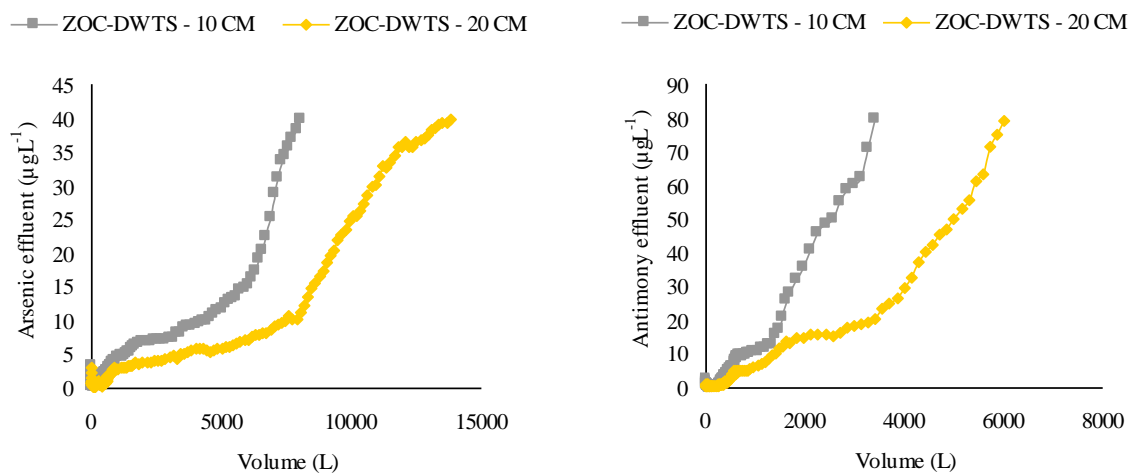


Figure 4. Breakthrough curves for arsenic and antimony removal at different bed depth

3.4. Modeling of Fixed-Bed Adsorption

3.4.1. Thomas model

The values of the model parameters on arsenic and antimony for ZOC-DWTS, i.e., K_{Th} and q_0 are presented in Table 3. These values illustrate that the Thomas model fitted to the empirical data well, and R^2 values ranged from 0.80 to 0.92 for arsenic and 0.83 to 0.88 for antimony on ZOC-DWTS.

The maximum adsorption capacity (q_0) increased when the bed depths increased, except for antimony. In addition, the Thomas rate constant, k_{Th} , decreased with increasing bed depths. Kundu and Gupta (2007) found similar findings which q_0 decreased with increasing bed depths. However, the q_0 values (i.e., 0.14 mgg^{-1} - 0.30 mgg^{-1}) reported by them were noticeably lower than ZOC-DWTS.

The breakthrough curves obtained experimental data and predicted values using the Thomas model at various bed depths on adsorbents are illustrated in Fig. 5 for arsenic and antimony. Fig. 5 shows that the dissimilarities between the model values and experiments were negligible, especially for 20 cm bed depths for arsenic. Thus, higher correlation coefficients were obtained for a higher bed depth of 20 cm except for antimony removal. Adsorption capacities (from 8.74 to 9.13 mgg^{-1}) calculated from the model for arsenic removal were higher than those achieved in Kundu and Gupta (2007) where 0.146 to 0.308 mgg^{-1} adsorption capacity was obtained, even though there were some discrepancies in the experimental setup, particularly adsorbents (iron oxide coated cement vs ZOC-DWTS in this experiment), column geometry, flow mode (up-flow vs down-flow in this study), initial concentration (1.35 mgL^{-1} vs 0.04 mgL^{-1} in this study), and flow rate (8.5 $mlmin^{-1}$ vs 5 $mlmin^{-1}$ in this study).

Table 3. Thomas model parameters for arsenic and antimony adsorption onto ZOC-DWTS at different bed depths

Contaminant	h (cm)	Q($mlmin^{-1}$)	$C_0(mgL^{-1})$	$k_{Th}(Lmin^{-1}mg^{-1})$	$q_0(mgg^{-1})$	R^2
Arsenic	10	5	0.04	0.1	8.74	0.804
	20	5	0.04	0.05	9.13	0.918
Antimony	10	5	0.08	0.125	8.67	0.833
	20	5	0.08	0.075	6.82	0.877

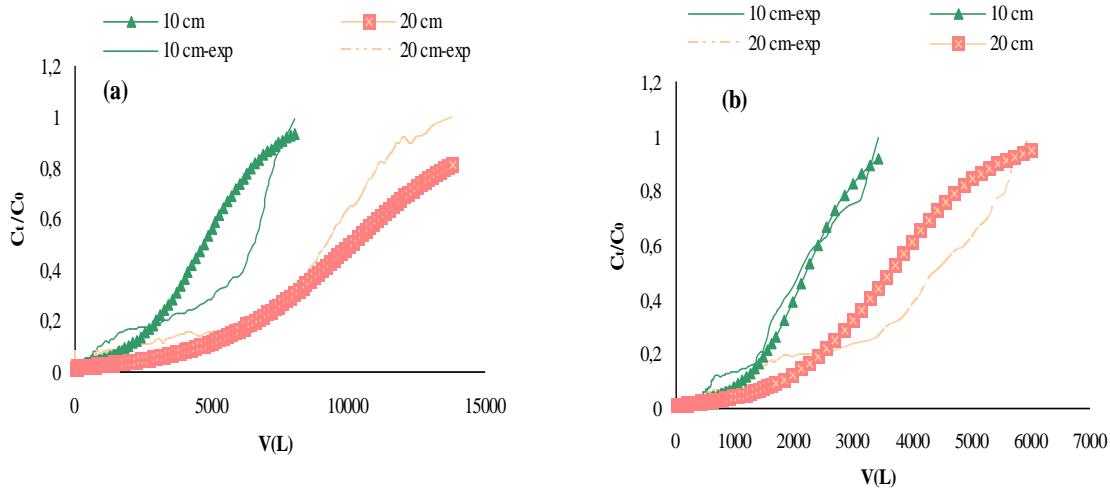


Figure 5. Breakthrough curves obtained from the experiments and the Thomas model for (a) Arsenic and (b) Antimony adsorption onto ZOC-DWTS at different heights ($Q=5 \text{ mlmin}^{-1}$, $C_0(\text{As})= 40 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$, $C_0(\text{Sb})= 80 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$)

3.4.2. Yoon-Nelson model

The values of the model parameters on arsenic and antimony for ZOC-DWTS, i.e., K_{YN} and $t_{1/2}$, were calculated and presented in Table 4. K_{YN} , which is defined by the Yoon-Nelson rate constant, decreased whereas the 50% adsorbate breakthrough time, $t_{1/2}$, and R^2 values increased with increasing bed depths. Breakthrough curves obtained for both experimental data and model values at various bed depths are illustrated in Fig. 6. High correlation coefficients (R^2) which ranged from 0.83 to 0.92 indicated that the empirical data could be well fitted to the Yoon-Nelson model except for the 10 cm bed depth on arsenic ($R^2= 0.80$). Table 4 shows that the correlation coefficient (R^2) of the Yoon-Nelson equation is same as that of the Thomas equation.

Table 4. Yoon-Nelson model parameters for arsenic and antimony adsorption onto ZOC-DWTS at different bed depths

Contaminant	h (cm)	Q (ml min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	k _{YN} (min ⁻¹)	t _{1/2} (h)	R ²
Arsenic	10	5	0.04	0.4x10 ⁻⁵	16,478	0.8035
	20	5	0.04	0.2x10 ⁻⁵	34,396	0.9179
Antimony	10	5	0.08	0.1x10 ⁻⁴	8,163	0.8331
	20	5	0.08	0.6x10 ⁻⁵	12,848	0.8766

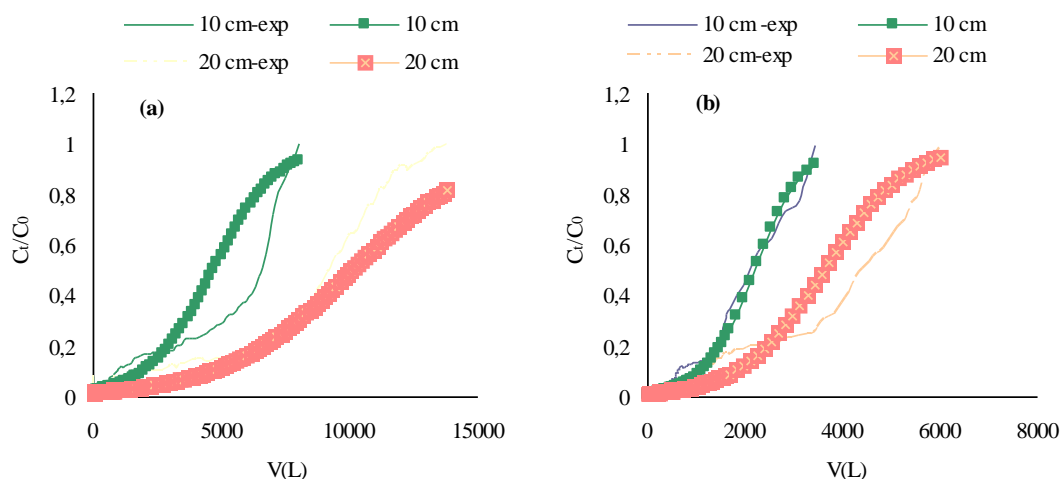


Figure 6. Breakthrough curves obtained from the experiments and the Yoon-Nelson model for (a) Arsenic and (b) Antimony adsorption onto ZOC-DWTS at various bed heights ($Q=5 \text{ mlmin}^{-1}$, $C_0(\text{As})=40 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$, $C_0(\text{Sb})=80 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$)

3.5. Regeneration Studies

Regeneration studies were performed in a 1% sodium hydroxide solution. For regeneration, a NaOH solution was fed with the same flow rate (5 mlmin^{-1}) in down flow mode. Regeneration terminated at the end of the 12 days because both arsenic and antimony concentrations did not decrease the desired level. Besides that, a clogging problem in the column occurred during the regeneration. Therefore, ZOC-DWTS after regeneration were no longer effective for arsenic and antimony removal.

4. Conclusions and Recommendations

The adsorption method was proposed as an appropriate and suitable approach to arsenic and antimony removal in rural areas due to its simplicity and ease of operation and handling, if low-cost and efficient adsorbents are used. Therefore, worldwide studies have been focused on developing more efficient, economic, and sustainable adsorbents to remove metalloids and toxic metals from contaminated waters (e.g., arsenic and antimony). Waste materials for removal of arsenic and other pollutants from water are of great importance because they reduce waste disposal and can be cost-effective. The sludge used in this study was rich in ironoxide and thus exhibited excellent binding properties for arsenic compounds. In addition, coating with zirconium displayed a synergistic effect, and synthesized Fe-Zr binary oxide

exhibited simultaneous removal of arsenic and antimony. Herein, producing the Fe-Zr binary oxide (ZOC-DWTS) from a waste material (i.e., sludge) by using a simple and low-cost process offer advantages in terms of sustainability and economy. An additional advantage was obtained when simultaneous removal of arsenic and antimony below the standards was achieved.

An adsorption isotherm study was carried out on three well known isotherms models, the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. The Freundlich model yielded a somewhat better fit ($R^2 > 0.97$). The fitted model indicated that adsorption probably occurs on the surface. Kinetic studies showed that the pseudo-second order model ($R^2 \geq 0.999$) matched perfectly with the experimental data for arsenic removal. Compatibility of the experimental data and model values of the equilibrium adsorption capacity and high correlation coefficients indicated that arsenic adsorption onto ZOC-DWTS followed the pseudo-second order reaction kinetic, and chemical interaction was achieved in the sorption. Column experiments were performed in various conditions to demonstrate the applicability of ZOC-DWTS for arsenic and antimony removal. The experimental results obtained from the column test demonstrated that 7444 L (165000 BV) water was effectively treated below $10 \mu\text{gL}^{-1}$ for arsenic and 820 L (18000 BV) water was treated below $5 \mu\text{gL}^{-1}$ for antimony by ZOC-DWTS. The experimental data from the column study fitted well to the Thomas and Yoon–Nelson models. The dynamic action of the adsorption process was successfully described by both models. The high adsorption capacity of the ZOC-DWTS indicated that the adsorbent could compete with other commercial adsorbents on the market (Table 5).

Table 5. Comparison of the ZOC-DWTS and other adsorbents

Adsorbent	Adsorption capacity (mgg^{-1})	Removal capacity (Bed volume)	Regeneration	References
ZOC-DWTS	9.13 As(T) 8.67 Sb(T)	165000 (As) 18000 (Sb)	not available	This study
DWTS-200	6.53 As(T) 5.21 Sb(T)	133000 (As) 14000 (Sb)	available	Kavacik and Dolgen (unpublished)
Granule iron (III) hydroxide oxide	2.05 As(V) 0.07 As(III) 0.25 Sb(V)	50000-100000 (As)	not available	Kolbe et al. (2011) Driehaus, (2002)
Iron-impregnated activated carbon	43.6-51.3 As(V) 38.8-39.2 As(III)	12000-13000 (As)	-	Chen et al. (2007)
Iron coated seaweeds	4.2 As(III) 7.3 As(V)	-	-	Vieira et al. (2017)

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Arıkan, S. (2016). *Investigation of arsenic adsorption performance of the modified natural materials* (Unpublished Doctoral Dissertation). Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylül University, İzmir.
- Arıkan, S., Dolgen, D., and Alpaslan, M.N. (2017). Arsenic removal from aqueous solutions using iron oxide coating sepiolite. *Fresenius Environment Bulletin (FEB)*, 26 (12A), 7634-7642.
- Baba, A., Tayfur, G. (2011). Groundwater contamination and its effect on health in Turkey. *Environ Monit Assess* **183**, 77–94. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1907-z>
- Brion-Roby, R., Gagnon, J., Deschenes, J.S., and Chabot, B. (2018). Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies. *Pure Appl. Chem.*, 90(1), 63–77.
- Caporale, A.G., Punamiya, P., Pigna, M., Violante, A., and Sarkar, D. (2013). Effect of particle size of drinking water treatment residuals on the sorption of arsenic in the presence of competing ions. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 644-651. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.023>
- Chaudhry, S.A., Zaidi, Z., and Siddiqui, S.I. (2017). Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): Modelling and process optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 230-240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.048>
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., and Dempsey, B.A. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41, 1851-1858. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.052>
- Chen, B., Zhou, D., and Zhu, I. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science Technology*, 42, 5137-5143.
- Chaudhry, S.A., Zaidi, Z., and Siddiqui, S.I. (2017). Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): Modelling and process optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 230-240.
- Dayton, E.A., and Basta, N.T. (2005). A method for determining the phosphorus sorption capacity and amorphous aluminium of aluminium-based drinking water treatment residuals. *J. Environ. Qual.*, 34, 1112.

- Desta, M.B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teffstraw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, vol. 2013, Article ID 375830, 6 pages. <https://doi.org/10.1155/2013/375830>.
- Dolgen, D., Kavacik, B., and Alpaslan, M.N. (2019). Emerging options for arsenic removal in remote areas. *International Journal of Environmental Research and Technology*, IJERAT, 2(1) 01-07. E-ISSN, 2667-4041.
- Drieheus, W. (2002). Arsenic removal-experience with the GEH process in Germany. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(2), 275-280.
- Ghribi, A., and Chlendi, M. (2011). Modeling of fixed bed adsorption: Application to the adsorption of organic dye. *Asian Journal of Textile*, 1(4), 161-171.
- Gibbons, M.K., and Gagnon, G.A. (2010). Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solids. *Water Research*, 44, 5740-5749. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.050>.
- Ilavsky, J. (2008). Removal of antimony from water by sorption materials. *Slovak Journal of Civil Engineering*, 2008/2, 1-6.
- Ippolito, J.A., Barbarick, K.A., and Elliott, H.A. (2011). Drinking water treatment residuals: A review of recent uses. *Journal of Environmental Quality*, 40(1), 1-12.
- Kavacik, B., and Dolgen, D. (unpublished). Isıl işlem ile modifiye edilmiş arıtma çamuru kullanılarak sabit yataklı kolonda arsenik ve antimon giderimi. *Gazi University Engineering and Architect Faculty Journal*. (Acceptance date: 2022, March)
- Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., and Daus, B. (2011). Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akagenite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 460-465. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.095>.
- Kumar, A., Ali, M., Kumar, R., Kumar, M., Sagar, P., Pandey, R.K., Akhouri, V., Kumar, V., Anand, G., Niraj, P.K., Rani, R., Kumar, S., Kumar, D., Bishwapriya, A., and Ghosh, A.K. (2021). Arsenic exposure in Indo Gangetic plains of Bihar causing increased cancer risk. *Scientific Reports*, 11, 2376.
- Kundu, S., and Gupta, A.K. (2007). As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies. *Chemical Engineering Journal*, 129, 123-131. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.014>.
- Lan, B., Wang, Y., Wang, X., Zhou, X., Kang, Y., and Li, L. (2016). Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate. *Chemical Engineering Journal*, 292, 389-397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.019>.
- Lee, S.H., Tanaka, M., Takahashi, Y., and Kim, K.W. (2018). Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption mechanism by surface characterization. *Chemosphere*, 211, 903-911. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.153>.
- Li, X.H., Dou, X.M., and Li, J.Q. (2012). Antimony (V) removal from water by iron-zirconium bimetal oxide: performance and mechanism. *J. Environ. Sci. China*, 24(7), 1197-1203. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60932-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60932-7)
- Li, F., Cao, X., Zhao, I., Wang, J., and Ding, Z. (2014). Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability and properties. *Environmental Science Technology*, 48, 11211-11217.
- Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., and Qiu, Y. (2015). Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 276, 365-375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.095>.
- Long, X., Wang, T., He, M. (2022). Simultaneous removal of antimony and arsenic by nano-TiO₂-crosslinked chitosan (TA-chitosan) beads, *Environmental Technology*, DOI:10.1080/09593330.2022.2048084
- Makris, K.C., Sarkar, D., and Datta, R. (2006). Evaluating a drinking water waste by-product as a novel sorbent for arsenic. *Chemosphere*, 64, 730-741. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.054>.

- Masue, Y., Loeppert, R.H., and Kramer, T.A. (2006). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 837-843.
- Nagar, R., Sarkar, D., Makris, K.C., and Data, R. (2010). Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals. *Chemosphere*, 78(8), 1028-1035. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.034>.
- Nekhunguni, P.M., Tavengwa, N.T., and Tutu, H. (2017). Investigation of As(V) removal from acid mine drainage by iron (hydr) oxide modified zeolite. *Journal of Environmental Management*, 197, 550-558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.038>.
- Ocinski, D., Jacukowicz-Sobala, I., Mazur, P., Raczek, J., and Kociolek-Balawejder, E. (2016). Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water: characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 294, 210-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.111>.
- Pal, B.N. (2001). Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water. Technologies for Removal of Arsenic from Drinking Water. <https://archive.unu.edu/env/Arsenic/Pal.pdf>. Accessed 03 February 2021.
- Razali, M., Zhao, Y.Q., and Bruen, M. (2007). Effectiveness of a drinking water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55, 300-306. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.004>.
- Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., and Li, L. (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 97, 17-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.028>.
- Rozada, F., Otero, M., Garcia, A.I., and Moran, A. (2007). Application in fixed bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discharged tyres. *Dyes Pigm.* 72, 47-56.
- Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T., and Yamasaki, A. (2014). Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste Management*, 34(10), 1829-1835. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.001>.
- Shajia, M., Santosh, M., Sarath, K.V., Prakash, P., Deepchand, B., and Divyaa, B.V. (2021). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12, 101079.
- Shtangeeva, I., Bali, R., and Harris, A. (2011). Bioavailability and toxicity of antimony. *Journal of Geochemical Exploration*, 110, 40-45.
- Sidhu, V., Barrett, K., Park, D.Y., Deng, Y., Datta, R., and Sarkar D. (2021). Wood mulch coated with iron-based water treatment residuals for the abatement of metals and phosphorus in simulated stormwater runoff. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101214. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101214>.
- Soleimanifar, H., Deng, Y., Wu, L., and Sarkar, D. (2016). Water treatment residual (WTR)-coated wood mulch for alleviation of toxic metals and phosphorus from polluted urban stormwater runoff. *Chemosphere*, 154, 289-292.
- Sun, J., Pikaar, I., Sharma, K.R., Keller, J., and Yuan, Z. (2015). Feasibility of sulfide control in sewers by reuse of iron rich drinking water treatment sludge. *Water Research*, 71, 150-159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.044>.
- Tan, G., Wu, Y., Liu, Y., & Xiao, D. (2018). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar – A low-cost and highly effective sorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 84, 85-92.
- Wang, C., Jiang, H., Yuan, N., Pei, Y., and Yan, Z. (2016). Tuning the adsorptive properties of drinking water treatment residue via oxygen-limited heat treatment for environmental recycle. *Chemical Engineering Journal*, 284, 571-581. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.011>.
- Wang, C., Wu, Y., Bai, L., Zhao, Y., Yan, Z., Jiang, H., and Liu, X. (2018). Recycling of drinking water treatment residue as an additional medium in columns for effective P removal from eutrophic surface water. *Journal of Environmental Management*, 217, 363-372. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.128>.

- WHO/SDE/WSH, 2003. Antimony in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Retrieved from https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf
- Xi, J., He, M., and Lin, C. (2010). Adsorption of antimony(V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environ Earth Sci.*, 60, 715–722.
- Xu, Z., Cai, J., and Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 14(3), 155-176.
- Varol, S., Köse, İ. (2018). Effect on human health of the arsenic pollution and hydrogeochemistry of the Yazır Lake wetland (Çavdır-Burdur/Turkey). *Environ Sci Pollut Res* **25**, 16217–16235. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1815-7>
- Vieira, B.R.C., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S. (2017). Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds. *Journal of Environmental Management*, 192, 224-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.054>.
- Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, P.R., and Wu, R.C. (2007). Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Res.*, 41, 1921-1928. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.009>.

Investigation of Static Strain Aging Behaviour of AISI 304 Austenitic Stainless Steel

Muhammet Anıl KAYA¹, Cengiz Görkem DENGİZ^{2*}, Kenan BÜYÜKKAYA³

Abstract

In this study, the change in the material's mechanical properties by the static strain ageing process after the pre-deformation applied to AISI 304 austenitic stainless steel was investigated and analysed. The samples were first applied to 5% pre-deformation and then annealed in the oven at 150°C, 250°C, 400°C and 550°C in separate groups for 30 and 60 minutes. The data obtained by performing hardness and tensile tests after static strain ageing were compared, and the interaction between test parameters and these parameters was investigated by performing Pareto analysis. As a result of the study, the highest tensile strength and hardness values were observed in the samples applied static strain ageing for 60 minutes at 150°C. The yield and tensile strengths of the as-received material increased by 10% with the ageing process. It was determined that these values decreased from 400°C. In addition, as a result of Pareto analysis, it was determined that the temperature value is the most critical parameter affecting the results.

Keywords: AISI 304, Static strain ageing, Pareto, Tensile test.

AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çeliğin Statik Yaşlanma Davranışının İncelenmesi

Öz

Bu çalışmada AISI 304 östenitik paslanmaz çeliğe uygulanan ön deformasyonun ardından statik gerinim yaşlandırması işlemiyle malzemenin mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiş ve analiz edilmiştir. Numunelere önce %5 ön deformasyon uygulanmış sonrasında 30 ve 60 dk boyunca ayrı gruplar halinde 150°C, 250°C, 400°C ve 550°C sıcaklıklarda fırında tavlansmıştır. Yapılan statik gerinim yaşlandırması sonrası sertlik ve çekme deneylerinin yapılmasıyla elde edilen veriler karşılaştırılmış, deney parametreleri ve bu parametreler arasındaki etkileşim Pareto analizi yapılarak araştırılmıştır. Çalışma sonucunda en yüksek çekme dayanımı ve sertlik değeri 150°C sıcaklıkta 60 dk boyunca statik gerinim yaşlandırması uygulanan numunelerde görülmüştür. Yaşlandırma işlemiyle, satın alınmış malzemeye göre akma ve çekme dayanım değerleri %10 artmıştır. Bu değerlerde 400°C sıcaklıktan sonra azalma tespit edilmiştir. Ayrıca Pareto analizi sonucunda sonuçları etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık değeri olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AISI 304, Statik gerinim yaşlanması, Pareto, Çekme testi.

¹Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye, anil.kaya@giresun.edu.tr

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, gorkem.dengiz@omu.edu.tr

³Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye, kenan.buyukkaya@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-5717-0698> ²<https://orcid.org/0000-0003-1308-3223> ³<https://orcid.org/0000-0002-8263-0756>

1. Introduction

Stainless steels are frequently used in today's industrial applications due to their many superior properties. Austenitic stainless steels is most preferred group in the stainless steel class. Austenitic stainless steels are formed by the essential alloying elements of chromium and nickel also widely used due to their significant superiority over other stainless steel groups. These advantages can be said as corrosion resistance, high ductility, good formability, high strength and toughness (Altan Özbek et al., 2017). Austenitic stainless steels contain 12-25% Cr, 8-25% Ni and up to 20% Mn in their composition. These steels have a face-centred cubic lattice structure also cannot be hardened by heat treatment. They preserve their austenitic internal structure at room temperature and high temperatures. They are preferred in machine parts because of their advantages, such as increasing their strength and high corrosion resistance by cold forming methods. 304 stainless steel is a type of high alloy steel widely used in the austenitic stainless steel group. The chemical composition of 304 stainless steel includes nickel in addition to chromium. 304 stainless steel is used in various applications, including home and commercial kitchen equipment, aerospace and automotive equipment, heat exchanger, and electrical enclosures for sensitive electrical equipment (Wang and Li, 2003; Gupta et al., 2013; Tabin, 2021).

Strain ageing is among the strength-enhancing mechanisms and that a mechanical behaviour related to the concept of yield point that occurs in low carbon steels and appears in metals with a distinct yield point. Strain ageing is the process by which metallic materials are subjected to cold deformation, followed by annealing, usually at low temperatures or by holding them for a long time at room temperature. As a result of the realisation of this process at appropriate values, it is seen that the strength values of the material increase and its ductility decreases. (Dieter, 1961; Yurtışık, Batıgün and Gürbüz, 2010; Altuntaş, Özer and Gürel, 2020). Strain ageing is divided into static and dynamic ageing. Static ageing is defined as ageing after plastic deformation, and dynamic ageing is defined as ageing occurs during plastic deformation (Stewart and Jonas, 2004; Kaçar, Emre and Sinoplu, 2011).

It is known that the interstitial and foreign atoms in the crystal lattice structures of some materials tend to agglomerate in the dislocation regions (tension regions), locking and inhibiting the dislocation movement (A. H. Cottrell and B. A. Bilby, 1949). In the strain ageing mechanism, the dislocations in the material are released from the self-locking atoms with the applied plastic deformation. Dislocation motion also stops by removing the load on the material or stopping the deformation. If the deformed material is annealed at a low temperature for a specific time or kept at room temperature for a long time, the interstitial and foreign atoms in the crystal lattice structure begin to move the areas in the dislocation regions with an increasing number of repetitions with the effect of temperature and diffusion mechanism. As the increases in agglomeration, the dislocations

are recaptured, and their motion is locked. Locked dislocations provide increased material strength. (Lee, Choi and Nam, 2009; Mola et al., 2021; Çetin, 2022). The arrangement of interstitial and foreign atoms in the dislocation zones with the diffusion mechanism is called the Cottrell atmosphere (Zhao, De and De Cooman, 2001; Samek et al., 2020).

This study aims to examine the change in the strength of AISI 304 austenitic stainless steel with 5% pre-strain applied at different temperatures and times. The changes between the obtained data were determined, and the experimental parameters and the interaction between these parameters were revealed by performing Pareto analysis. A Pareto chart is a bar chart where the plotted values are arranged from largest to smallest (Minitab 18 Support, 2010). The most frequently occurring defects, the most common causes of defects, or the most frequent causes of customer complaints can be identified with the Pareto chart.

2. Material and Method

2.1. Material

In the study, a 0.5 mm thick AISI 304 (1.4301 or X5CrNi18-10) austenitic stainless steel sheet plate produced by the cold rolling method was purchased. Samples with 60 x 60 mm dimensions given in Figure 1 were taken from AISI 304 quality stainless steel sheet plate by laser cutting, and chemical analysis was carried out.

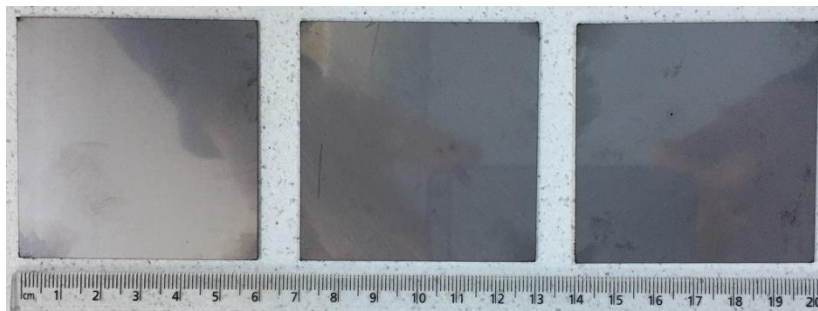


Figure 1. AISI 304 sheet samples for chemical analysis

According to standard and chemical analysis, the chemical composition (wt. %) of the AISI 304 stainless steel are given in Table 1. It is seen that the analysis results are compatible with the component values given in the standards.

Table 1. Chemical analysis results and standard composition of AISI 304 stainless steels

Material		C	Mn	P	wt. %		Cr	Ni
					S	Si		
AISI 304	Standard composition	Max. 0.08	Max. 2.0	Max. 0.045	Max. 0.03	Max. 0.75	18.0-20.0	8.0-10.5
	Analysis results	0.0069	1.14	0.037	0.0095	0.423	18.249	8.012

2.2. Pre-deformations and Tensile Tests

Pre-deformation should be applied to the samples before the static strain ageing process. After the pre-deformation process, the tensile test was performed to determine the change in mechanical properties. For this reason, the samples were prepared under ASTM E8 tensile test standards (ASTM E8, 2010). Sample dimensions determined according to the standard are given in Figure 2a. The sample cut on sheet metal plates is shown in Figure 2b.

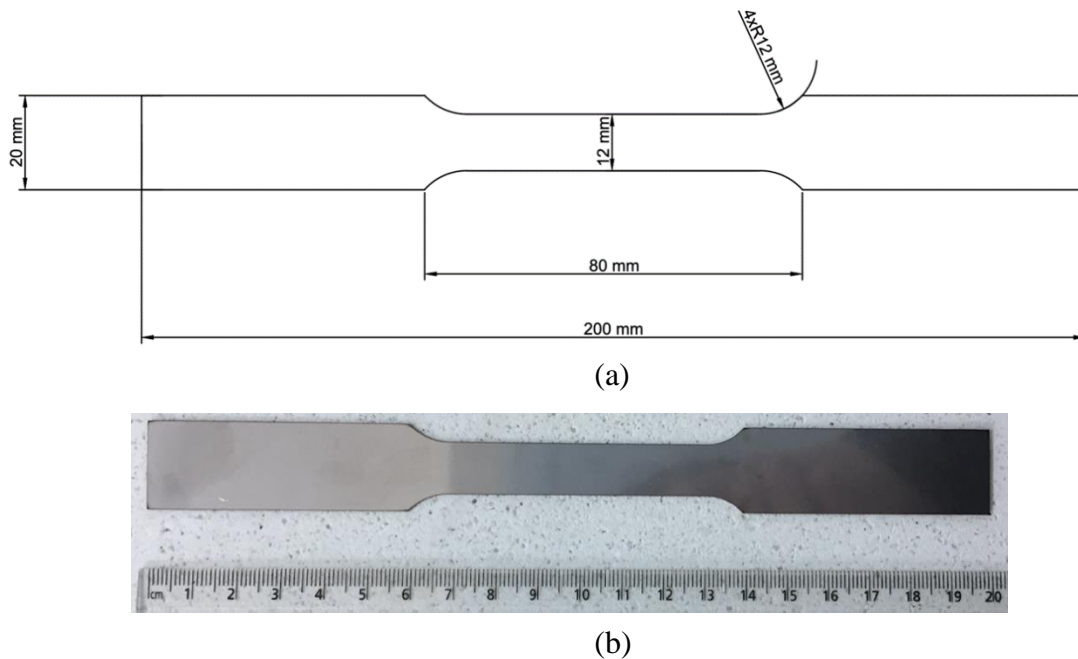


Figure 2. Sample dimensions (a), test sample (b) according to ASTM E8 standard

The prepared tensile specimens were pre-deformed by stretching 5% before annealing at different temperatures. The number of α' -martensites is minimal when the pre-strain is below 5%. Pre-deformation processes and tensile tests were carried out on Instron 5982 model 100 kN loading capacity tensile-compression test device located in Karadeniz Advanced Technology Research Center (KITAM). In the pre-deformation processes, the sample gripped to the device was stretched until it deformed 5%. The amount of deformation was measured precisely with an extensometer attached to the sample. The pre-deformation process was carried out with a 10 mm/min crosshead speed. After

pre-deformation, the samples removed from the device were heat treated. Heat treatment details are given in the next section.

After the heat treatments, the samples were again attached to the tensile device. As in the pre-deformation process, the tensile tests were carried out at a 10 mm/min crosshead speed. The tensile test continued until the samples were damaged. The mechanical properties of the samples were determined from the stress-strain diagrams after the test. Experiments were performed in 3 repetitions to minimise experimental errors.

2.3. Heat Treatments

AISI 304 stainless steel tensile specimens with 5% pre-deformation were applied to heat treatment ageing at different temperatures and times. Considering the recrystallisation temperature of the material, temperatures of 150°C, 250°C, 400°C and 550°C were selected and annealed in the furnace in separate groups for 30 and 60 minutes. In order to obtain the values with the least error, 3 samples were annealed in the furnace for each temperature and time value. The tensile samples were put into the furnace when the furnace reached the determined temperature, removed from the furnace when the applied time was reached, and allowed the samples to cool in the air. Annealing heat treatments were carried out in a programmable Protherm laboratory type furnace with a maximum temperature of 1150°C and an internal volume of 45 litres.

2.4. Hardness Tests

Vickers hardness measurement method was used in hardness tests. The Mitutoyo HM brand device made hardness measurements under 0.5 kg load (HV 0.5). Since the samples are thin, hardness indentation at higher loads causes deformation on the sheet to be seen on the backside. For this reason, a load that will not create deformation on the other side of the sheet has been selected. Vickers hardness measurement method was used in hardness tests. Hardness was determined by taking the average of 5 hardness measurements for each sample.

3. Results and Discussion

3.1. Pre-Deformation Processes

Before annealing at different times and temperatures, pre-deformation was applied to all tensile specimens by lengthening 5% in the tensile device. 5% pre-deformed specimen is shown in Figure 3.

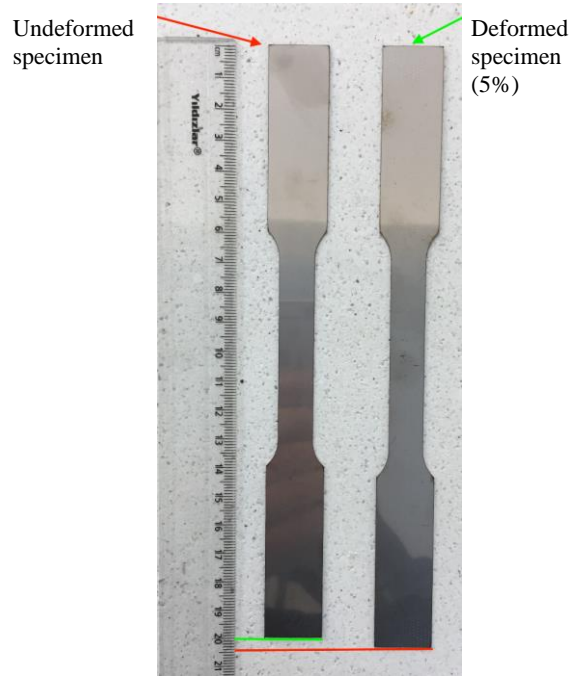


Figure 3. The pre-deformed tensile test specimen

3.2. Hardness Tests

In the measurements made in the micro-hardness device, the average hardness value of the AISI 304 quality stainless steel sheet without pre-deformation and heat treatment was found 175 HV. The image of the hardness indentation on the surface of the AISI 304 quality stainless steel is given in Figure 4.

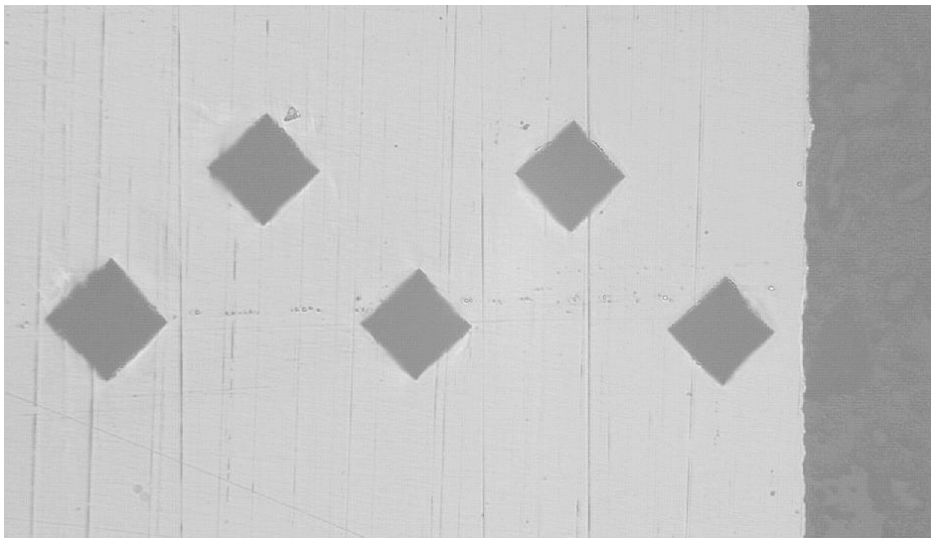


Figure 4. Hardness indentation of AISI 304 quality steel

The average hardness taken from the samples, which were subjected to 5% pre-deformation and heat treatment at different times and temperatures, is given in Figure 5. An increase in hardness is observed in the samples that are heat-treated up to 400°C compared to the sample as received. This increase occurs when free interstitial atoms and hard structures such as carbide in the material are directed to the dislocation regions with increased temperature. These structures prevent dislocation movement and cause an increase in dislocation density. The decrease in hardness after 400°C can be stated as the inability of the gradually increasing precipitate sizes in the material structure to sufficiently cover the dislocations due to excessive ageing (Lee and Zuidema, 1994). It is expected that the hardness of the steel will also increase by increasing the amount of cold deformation applied to the material.

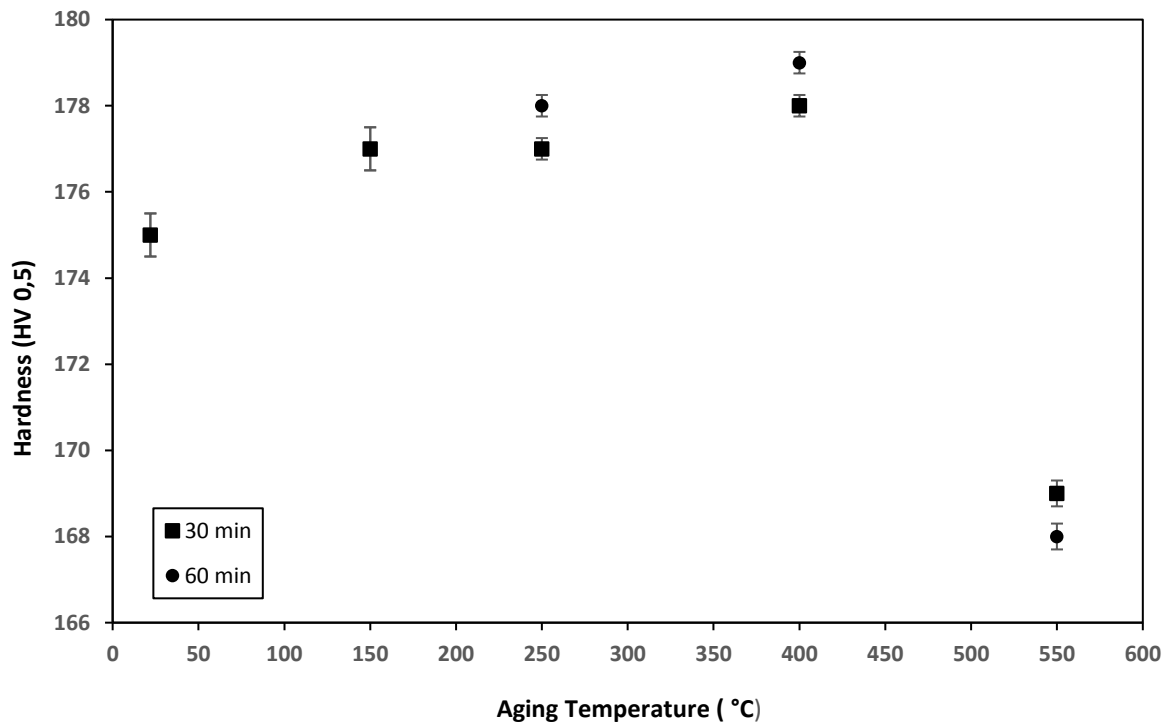


Figure 5. The hardness of the specimens depends on the same processing temperature and different ageing times

3.3. Tensile Test Results

The changes in the yield and tensile strength of the material by ageing the 5% pre-deformed AISI 304 stainless sheet specimen at different temperatures and times are shown with stress-strain diagrams in Figure 6 for 30 minutes ageing time and Figure 7 for 60 minutes. In Figure 6, the tensile strength (UTS) is 716 MPa for the undeformed specimen, 788 MPa for the specimen aged at 150°C for 30 minutes after 5% pre-deformation, 782 MPa for the specimen aged at 250°C for 30 minutes, 791 MPa for the specimen aged at 400°C for 30 minutes and 776 MPa for the specimen aged at 550°C

for 30 minutes. According to the test results of all specimens, the highest tensile strength was found in the specimens that were statically aged for 30 minutes at 400°C.

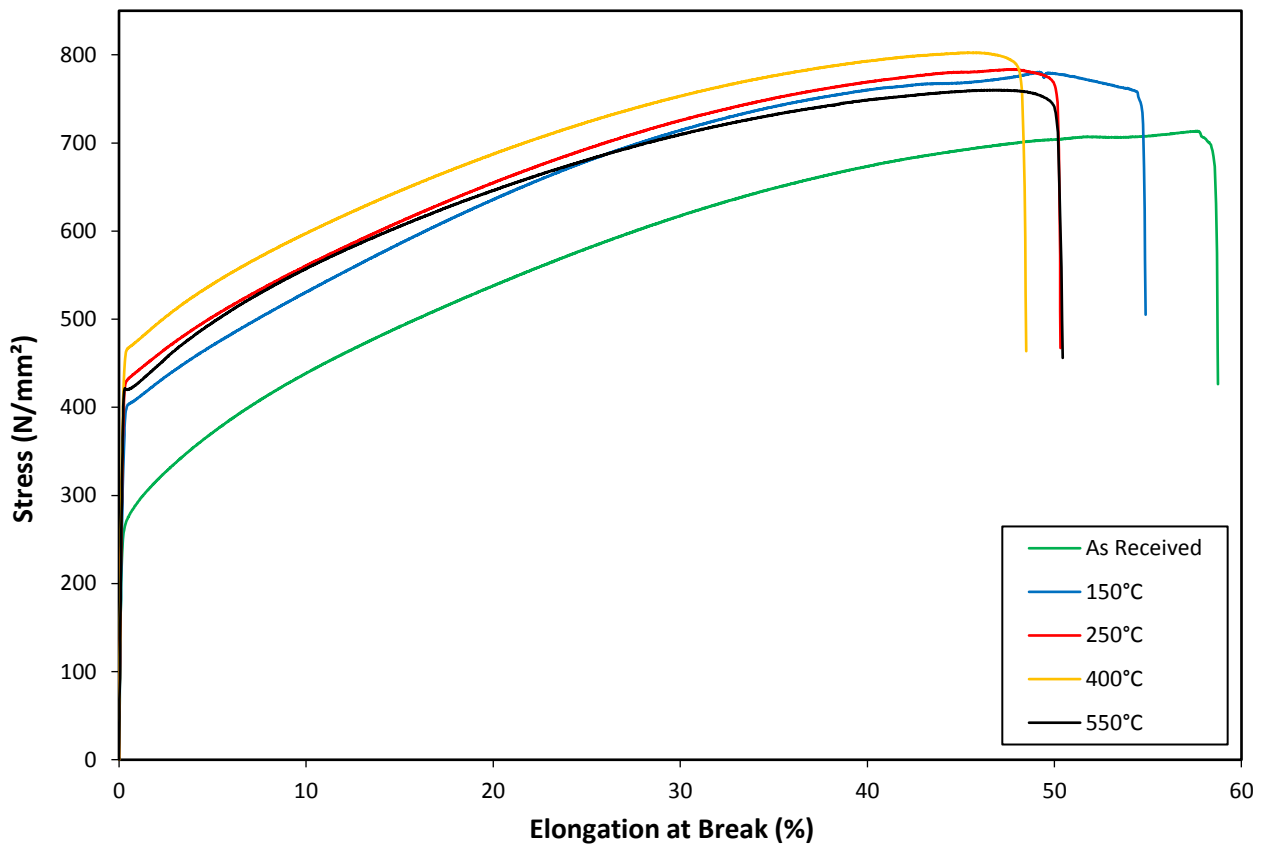


Figure 6. Stress-strain diagram of specimens aged for 30 minutes at different temperatures after 5% pre-deformation

In Figure 7, the tensile strength (UTS) is 716 MPa for the undeformed specimen, 796 MPa for the specimen aged at 150°C for 60 minutes after 5% pre-deformation, 785 MPa for the specimen aged at 250°C for 60 minutes, 782 MPa for the specimen aged at 400°C for 60 minutes and 779 MPa for the specimen aged at 550°C for 60 minutes. According to the test results of all specimens, the highest tensile strength was found in the specimens that were statically aged for 60 minutes at 150°C.

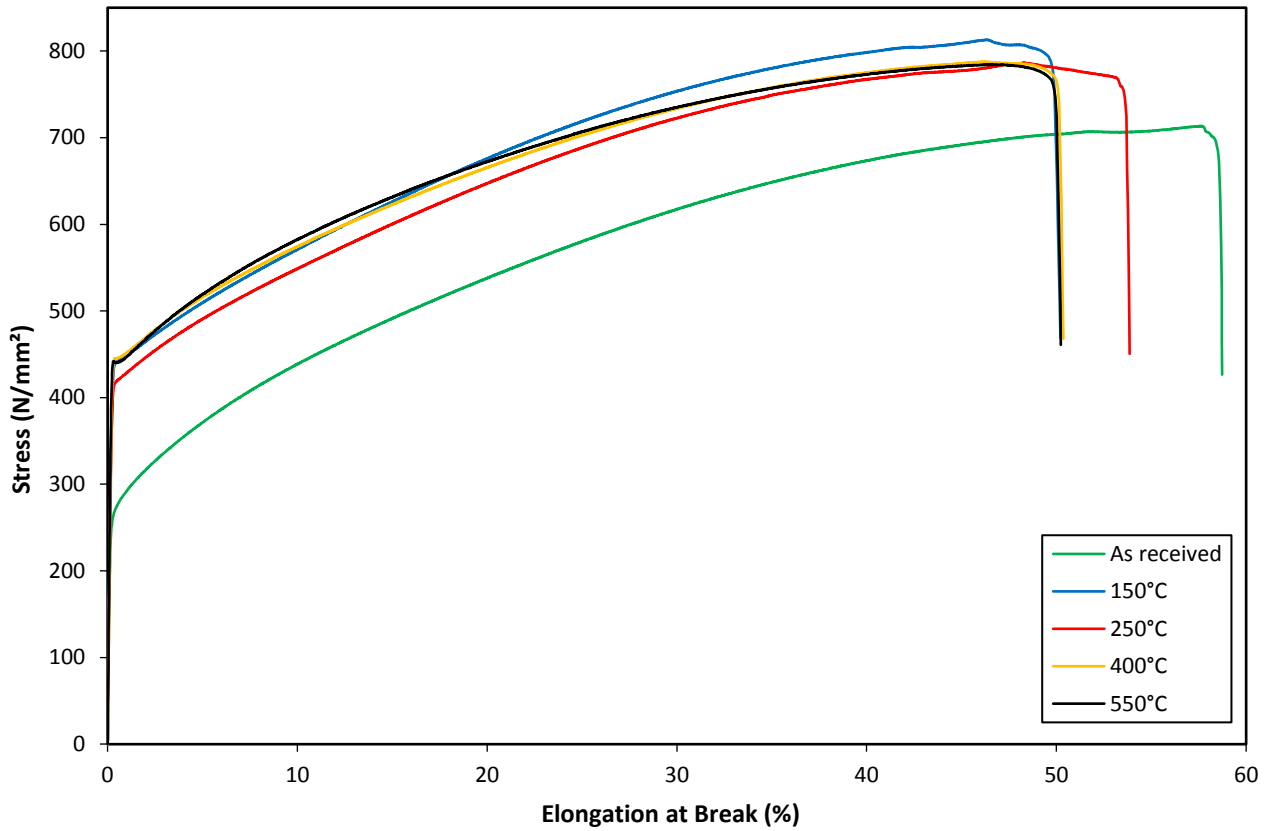


Figure 7. Stress-strain diagram of specimens aged for 60 minutes at different temperatures after 5% pre-deformation

In Figure 8, the variation of the maximum tensile strengths of the samples according to different ageing temperatures and times is given. According to different processing times, the highest tensile strength value was obtained as 796 MPa in the statically aged sample at 150°C for 60 minutes. In addition, it was observed that the tensile strength of the sample aged at 400°C for 30 minutes was close to the highest tensile strength.

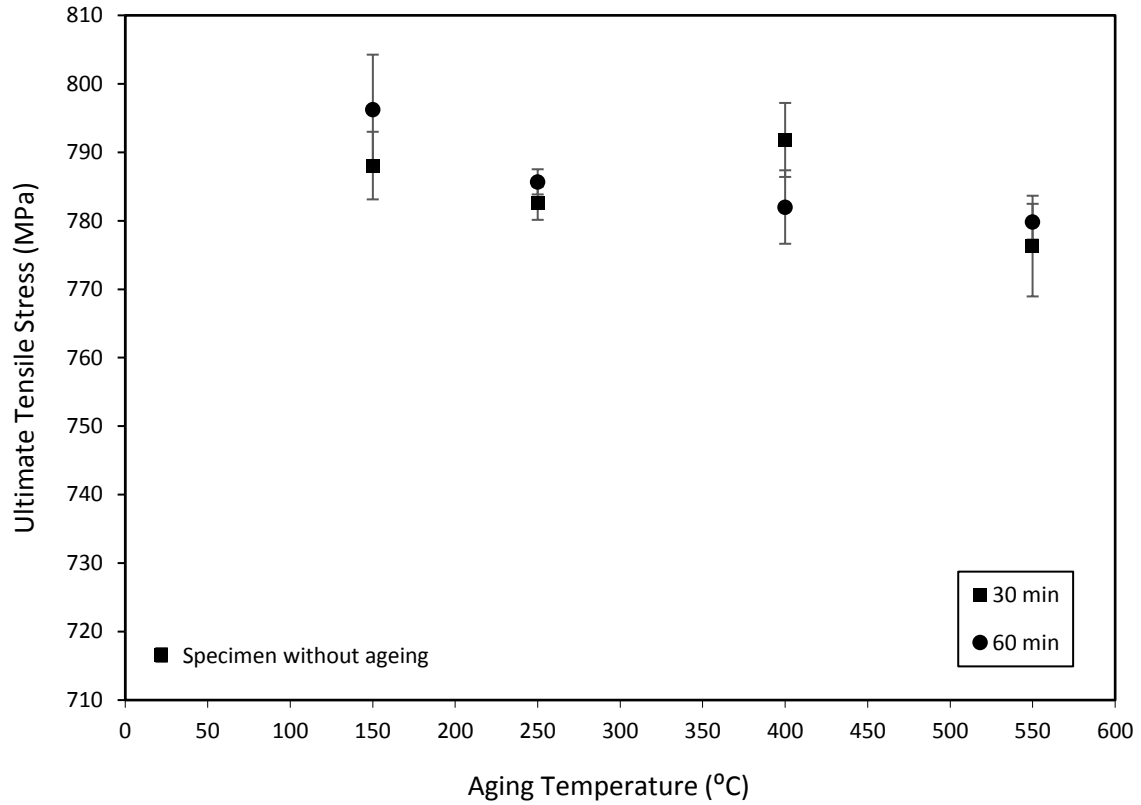


Figure 8. Tensile strength values of samples depending on different ageing times

In Figure 9, the % elongation at break of the aged samples was compared. When the graph is examined, it is observed that the % elongation at break decreases with the increase in the ageing temperature, although the % elongation at break values are close to each other according to different ageing temperatures and times.

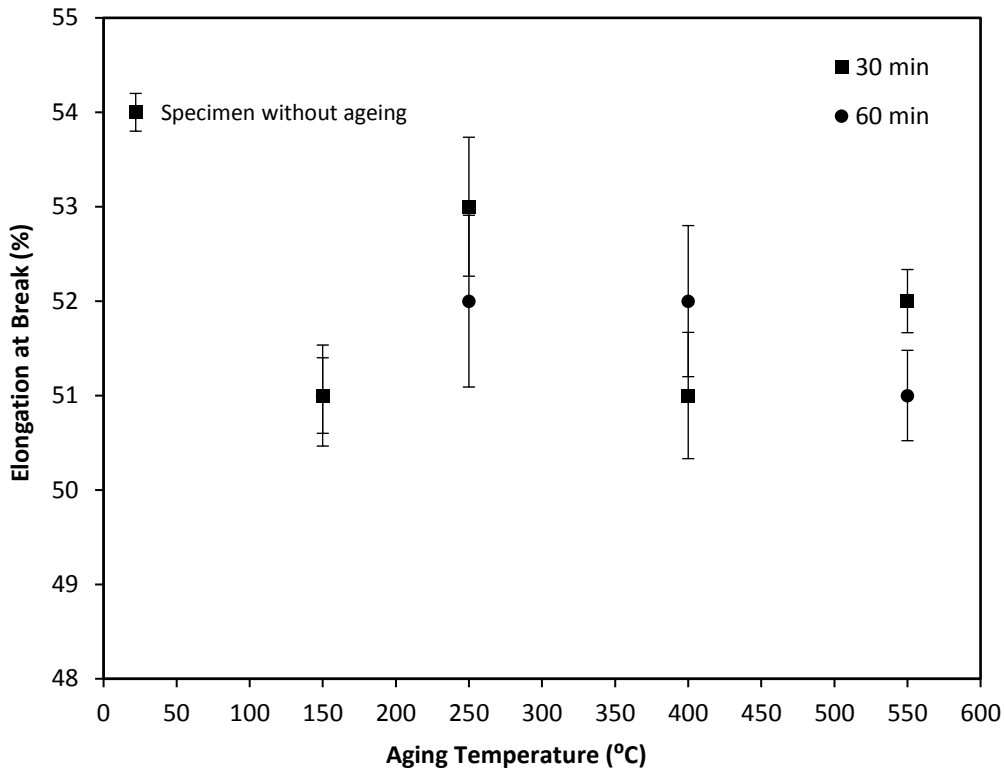


Figure 9. % elongation at break depending on the different aging times of the specimens

According to the stress-strain diagrams, an increase in yield and tensile strengths and a decrease in % elongation at break were observed in the samples with static ageing heat treatment after 5% pre-deformation in general, compared to the as-received sample. This shows that the static strain ageing heat treatment effectively affects AISI 304 stainless steel. Interstitial atoms in the microstructure and precipitates formed by the effect of temperature prevent dislocations by ageing heat treatment. In addition, the α' -martensite structure, which gradually increases in the microstructure after cold rolling and pre-deformation, significantly affects the strength increase of the material (Lee et al., 2009).

3.3. Pareto Analyse Results

The results obtained from the tensile tests and hardness measurements were analysed in a statistical program. In Figure 10, the experimental parameters and the interaction between these parameters are presented graphically by using Pareto analysis. Pareto analysis can be defined as the separation of high importance from unimportant factors affecting a result. Pareto analysis was performed in this study at a 95% confidence interval ($\alpha=0.05$). Parameters crossing the red dashed line in the given graphs show the factor that has the most significant impact on the relevant result. It is seen that the results obtained from the hardness and tensile tests are affected mainly by the temperature. The interaction of the time factor and temperature time does not significantly affect the

experimental results. Although it is seen in Figures 10b and 10d that the temperature-time interaction affects the results more than the annealing time, this is not a statistically significant effect.

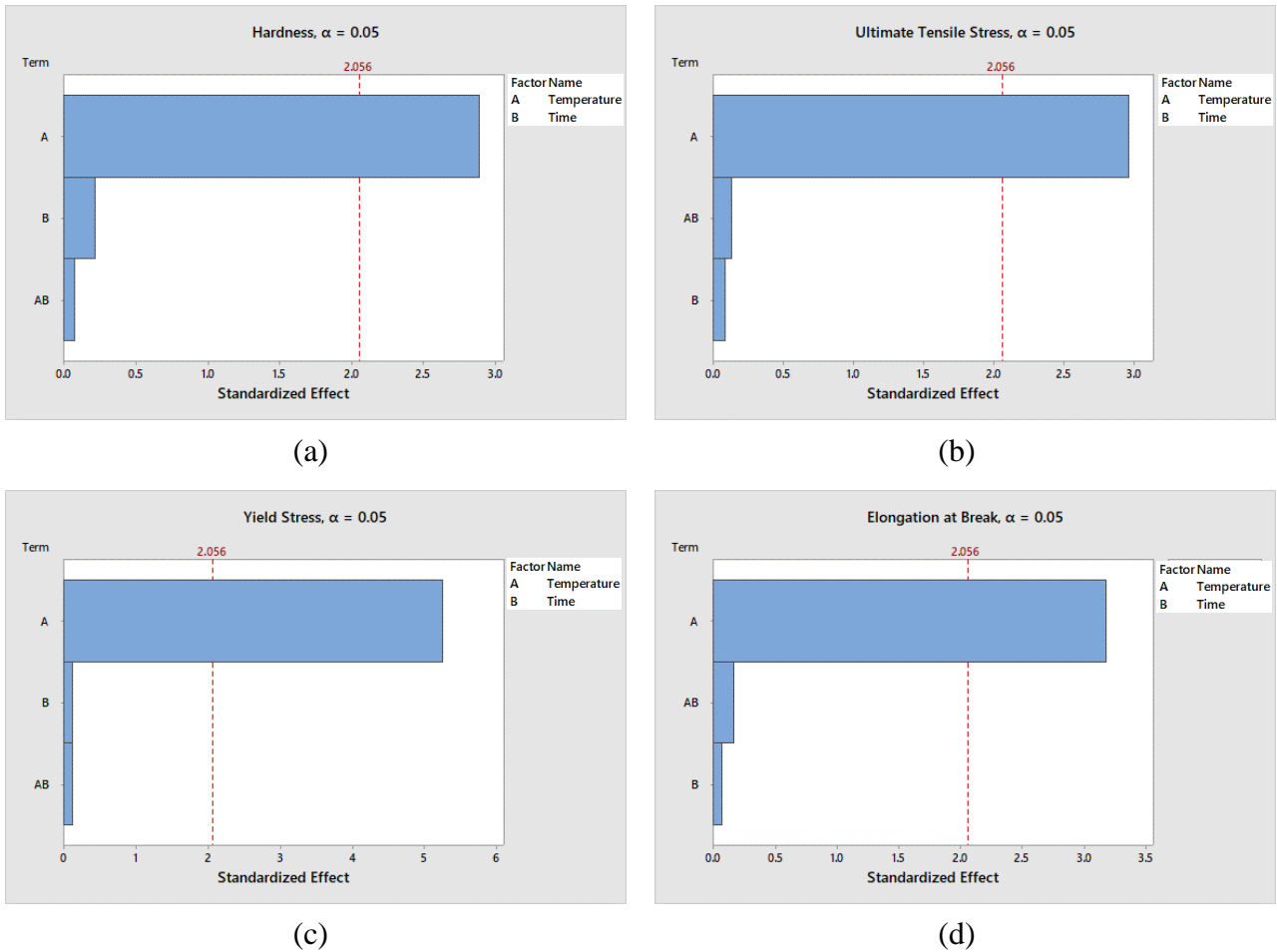


Figure 10. Pareto charts created for the test results (a) hardness (b) tensile stress (c) yield stress (d) elongation at break

In Figure 11, changes in hardness, tensile stress, yield stress and elongation at break depending on temperature and time are given. As indicated in the Pareto charts, the duration of the heat treatment did not make any difference in the test results. On the other hand, the yield and tensile strengths increase with increasing heat treatment temperature. According to Figures 11a and 11d, it is seen that the hardness and elongation at break values decrease with increasing temperature.

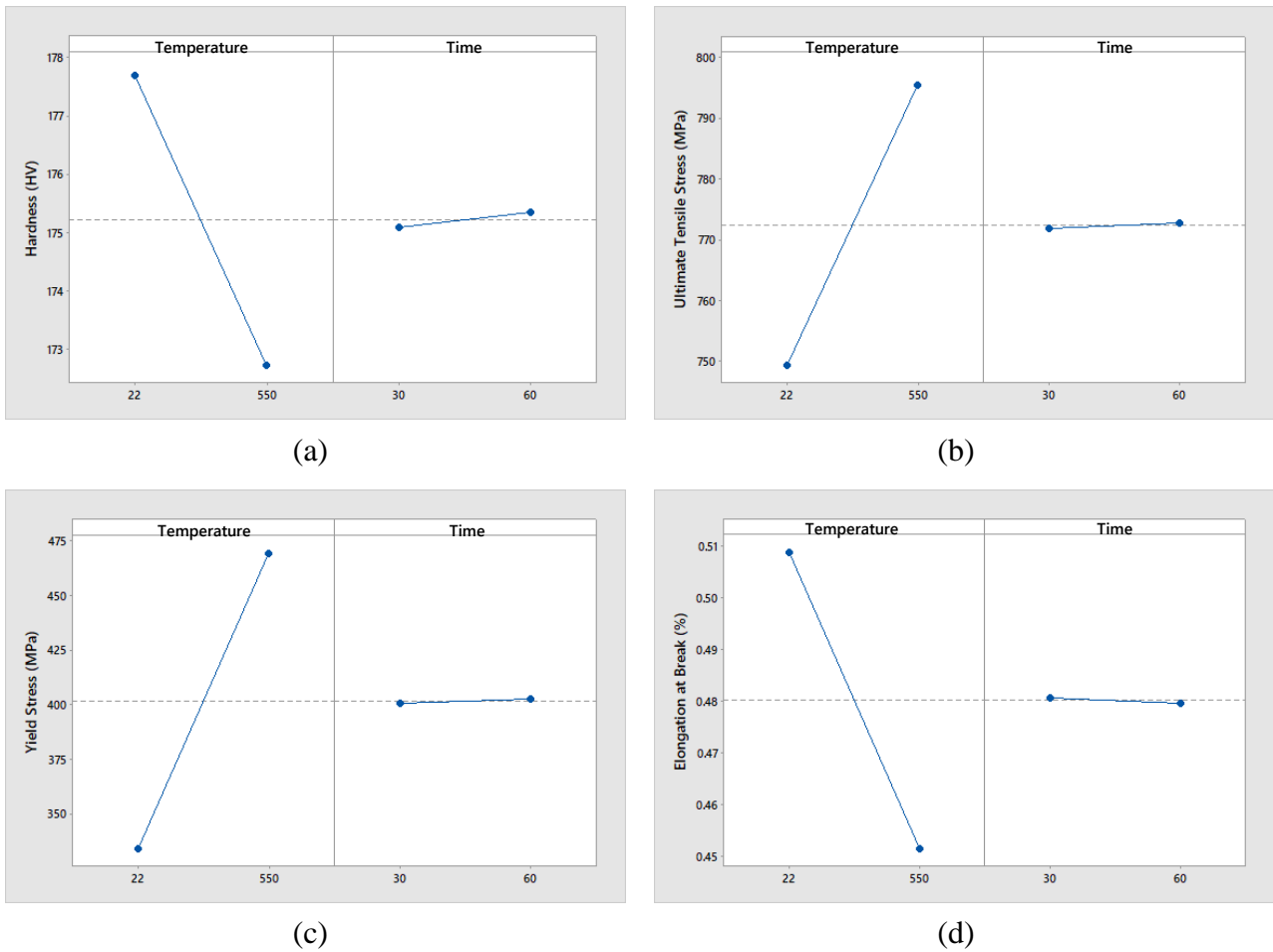


Figure 11. Variation of (a) hardness (b) tensile stress (c) yield stress (d) elongation at break with temperature and time

4. Conclusions

This study investigated static strain ageing conditions of 0.5 mm thick AISI 304 stainless steel sheets at different temperatures and annealing times. After 5% pre-deformation, the prepared tensile samples were annealed at 150, 250, 400 and 500°C temperatures for 30 and 60 minutes. Then, the samples were subjected to the tensile test, and the changes in the mechanical properties were examined. The results obtained according to the test results compared with the reference sample are below.

- It has been observed that the static strain ageing heat treatment of AISI 304 stainless steel causes an increase in the maximum tensile and yield strengths. The highest tensile strength was obtained as 791 MPa in the sample aged at 400 °C for 30 minutes and 796 MPa in the sample aged at 150 °C for 60 minutes. According to these results, the yield and tensile strengths of the as-received material increased by 10% with the ageing process. It was determined that these values decreased after 400 °C.

- As a result of the applied static strain ageing heat treatment, the elongation at the break of the samples decreased by 4.6% compared to the as-received condition.
- As a result of the static strain ageing heat treatment, a gradual increase of up to 2% was observed in the hardness of the samples up to 400°C compared to the as-received condition. With the temperature rising to 550°C, the hardness decreased by 4% compared to the as-received condition.
- Pareto analyses show that the temperature is the most influential parameter effect on hardness, ultimate tensile stress, yield stress, and elongation at break.

As a result of the study, it was seen that the heat treatment temperature had a significant effect on the results in the static strain ageing process. In contrast, the heat treatment time did not significantly differ in the test results. In future studies, the effects of the heat treatment time can be revealed more clearly by investigating the heat treatment times with more levels.

Acknowledgements

This work is supported by Giresun University Scientific Research Project Office. (Project Number: FEN-BAP-A-230218-17)

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- A. H. Cottrell, and B. A. Bilby, (1949). Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron The Steady Non-Uniform State for a Liquid. *Proc. Phys. Soc. A*, 62, 49–62.
- Altan Özbek, N., Çiçek, A., Gülesin, M., and Özbek, O., (2017). AISI 304 ve AISI 316 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin İşlenebilirliğinin Değerlendirilmesi. *Politeknik Dergisi*, 20(1), 43–49.
- Altuntaş, O., Özer, E., and Gürel, A., (2020). Sade Karbonlu Toz Metal Bir Çeliğin Çekme Dayanımına Statik Deformasyon Yaşlanma İşleminin Etkilerinin Araştırılması. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 8(3), 671–680.
- ASTM E8, (2010). ASTM E8/E8M standard test methods for tension testing of metallic materials 1. *Annual Book of ASTM Standards 4*, (C), 1–27.
- Çetin, A., (2022). Gerinim yaşlanması
- Dieter, G.E., (1961). *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company.
- Gupta, A.K., Krishnamurthy, H.N., Singh, Y., Prasad, K.M., and Singh, S.K., (2013). Development of constitutive models for dynamic strain aging regime in Austenitic stainless steel 304. *Materials and Design*, 45, 616–627.
- Kaçar, R., Emre, H.E., and Sinoplu, Ö., (2011). Dupleks Paslanmaz Çeliklerin Statik Yaşlanma Davranışları. 6. *International Advanced Technologies Symposium*, (May), 16–18.
- Lee, S.H., Choi, J.Y., and Nam, W.J., (2009). Hardening Behavior of a 304 Stainless Steel Containing Deformation-Induced Martensite during Static Strain Aging. *Materials Transactions*, 50(4), 926–929.
- Lee, C., and Zuidema, B.K., (1994). On High Strenght Sheet Steels For The Automotive Industry. *In: Proc. Symp, Iron And Steel Society, Warrendale PA*, 103.
- Mola, J., Luan, G., Huang, Q., Ullrich, C., Volkova, O., and Estrin, Y., (2021). Dynamic strain aging mechanisms in a metastable austenitic stainless steel. *Acta Materialia*, 212, 116888.
- Minitab 18 Support, (2010). State Collage, PA: Minitab, Inc.
- Samek, L., Dykas, J., De Moor, E., and Grajcar, A., (2020). Strain-Ageing of Low-Alloyed Multiphase High-Strength Steels. *Metals*, 10(4), 1–20.
- Stewart, G.R., and Jonas, J.J., (2004). Static and dynamic strain aging at high temperatures in 304 stainless steel. *ISIJ International*, 44(7), 1263–1272.
- Tabin, J., (2021). Kinematic and thermal characteristic of discontinuous plastic flow in metastable austenitic stainless steels. *Mechanics of Materials*, 163(October), 104090.
- Wang, X.Y., and Li, D.Y., (2003). Mechanical, electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel. *Wear*, 255(7–12), 836–845.
- Yurtışık, K., Batgün, C., and Gürbüz, R., (2010). Alaşımız Düşük Karbonlu Çeliklerde Gerinim-Yaşlandırmanın Darbe Tokluğuna Etkileri. *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası*, 26–33.
- Zhao, J.Z., De, A.K., and De Cooman, B.C., (2001). Formation of the Cottrell Atmosphere during Strain Aging of Bake-Hardenable Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 32(2), 417–423.

Assessment of Heavy Metal Pollution of Çoruh River (Turkey)

Tamer AKKAN^{1*}, Tanju MUTLU²

Abstract

In this study, the pollution assessment of the water, total suspended solids, and sediment samples collected from the Çoruh River was carried out. For this purpose; aluminium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, and lead were measured in these samples. The water and sediment quality indices were used for the evaluation of the obtained data. When water quality index values were evaluated, it was determined that the river was in the poor water quality class. According to enrichment factor, the Çoruh River sediments in this study are classified as deficiency to minimal enrichment for chromium and nickel, as moderate enrichment for manganese, iron, and cobalt, as significant enrichment for copper and zinc, as very high enrichment for cadmium and lead. Pollution loading index results also showed that the sediment quality deteriorated and it had a high metal load. It suggests that the reason for these pollution factors in the sediment is due to the mining activities in the region. As a result, it was determined that the water and sediment quality of the Çoruh River should be monitored with a regular monitoring program.

Keywords: Metal, Çoruh River, Risk assessment, Water quality, Sediment quality.

Çoruh Nehri'ndeki Ağır Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Öz

Bu çalışmada Çoruh Nehri'nden toplanan su, askıda katı madde ve sediment örneklerinin kirlilik değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu amaç için toplanan numunelerde alüminyum, krom, manganez, demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun konsantrasyonları ölçülmüştür. Elde edilen verilerin değerlendirilmesinde su ve sediment kalite indeksleri kullanılmıştır. Su kalitesi indeks değerleri incelendiğinde nehrin kötü su kalitesi sınıfında olduğu belirlendi. Sediment zenginleştirme faktörüne göre krom ve nikel açısından düşük düzeyde zenginleşme, manganez, demir ve kobalt için değiştirilebilir derecede zenginleşme, bakır ve çinko için önemli derecede zenginleşme, kadmiyum ve kurşun için çok yüksek düzey zenginleşmeye tespit edilmiştir. Kirlilik yükleme indeksi sonuçları da sediment kalitesinin bozulduğunu ve yüksek metal yüküne sahip olduğunu göstermiştir. Sedimentteki bu kirlilik faktörlerinin nedeninin bölgedeki madencilik faaliyetlerinden kaynaklandığını düşünülmektedir. Sonuç olarak, Çoruh Nehri'nin su ve sediment kalitesinin düzenli bir izleme programı ile izlenmesi gerektiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal, Çoruh Nehri, Risk değerlendirilmesi, Su kalitesi, Sediment kalitesi.

¹ Giresun University, Arts and Science Faculty, Biology Department, Giresun, Turkey, biyoloji@yahoo.com

² Recep Tayyip Erdoğan University, Environmental Protection and Control Department, Giresun, Turkey, tanju.mutlu@erdogan.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-9866-4475> ²<https://orcid.org/0000-0001-6514-6914>

1. Introduction

Pollution of natural waters is a widespread problem worldwide due to its impact on human health and economic damage besides environmental damages (Marcovecchio et al., 2007). Heavy metals are among the most worrisome of these pollutants due to their environmental persistence, their tendency to accumulate in aquatic organisms and their high toxicity (Benzer et al. 2013; Yancheva et al. 2014; Gedik et al. 2019; Bayır and Mutlu, 2021).

Population, urbanization, industrialization, and agricultural practices can increase heavy metal levels by reaching aquatic ecosystems such as rivers, lakes, and seas (Abdel-Baki et al., 2011; Mutlu et al., 2018). Otherwise heavy metals are found in the natural structure of rocks and can accumulate in sediment because of decomposition of rocks (Wojciechowska et al., 2019; Mutlu et al., 2020).

Sediments, which play an active role in the transport processes of many nutrients and toxic chemicals, are preferred in determining the pollution model in aquatic ecosystems (Akkan et al., 2018). Besides, sediments can increase the level of heavy metals in the benthic organism through direct uptake in water and sediment due to natural or anthropogenic processes (Ho et al., 2010). Metals that are not biodegradable may pose a health risk to people consuming aquatic organisms due to bioaccumulation in the food web (Bahnasawy et al., 2011).

The aim of this study is to determine the origin and possible ecosystem effects of the existing pollutants in the water and sediment structure of the Çoruh River, which flows into the Black Sea from the Çoruh Basin, which is one of the most important basins of the southeastern Black Sea Region, through quality indexes.

2. Materials and Methods

2.1. Sampling Area

This study was carried out in the Çoruh River. Çoruh river is one of Turkey's most important river has a total length of 431 km. Turkey 410 km from the border 21 km to reach the Georgian border and flows into the Black Sea (Birici et al., 2017). Sediment and water samples (0-10 cm) were collected seasonally using grab sampler from four sites in Çoruh River between March 2019 and February 2020, as shown in Fig. 1.



Figure 1. Sampling area (Google maps)

2.2. Analysis

Heavy metal analysis: The water samples were immediately transported to the laboratory and filtered through acid treated Millipore HA filters (0.45 μm) using a vacuum. These samples were stored in darkness at 4 $^{\circ}\text{C}$ up until analysis (APHA, 1998). Total Suspended Solids (TSS) samples were obtained by filtering (Millipore HA filters, 0.45 μm) from 1 L of river water. TSS and sediment samples were prepared with a preliminary digesting process via a CEM MARS-5 model microwave instrument. Heavy metal determinations of all the samples were carried out using an ICP-MS-Bruker 820-MS (Alam et al., 2001). The reference materials were used to check the accuracy and reliability of the method. Metal contents were expressed in terms of ppb.

Water quality index: This study water quality index (WQI), which is considered to be a powerful tool that can present a comprehensive picture of river water quality, determined according to Meng et al. (2016). WQI reflects the integrated impact of different water quality (Wang et al., 2013). It is calculated as follows:

$$WQI = \sum \left[W_i \times \left(\frac{C_i}{S_i} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

w_i : represents the weight attributed to each parameter i and is assigned on the basis of the eigenvalues for each principal component and factor loading for each parameter from the PCA results and represents the relative importance of each individual water quality parameter for drinking purposes.

C_i : is the trace element concentration in water samples, and S_i is the Chinese Drinking Water Guideline (GB 5749-2006) for each trace element. Five classifications were presented based on the calculated WQI values: $0 \leq WQI < 50$ indicates excellent water quality, $50 \leq WQI < 100$ indicates good water quality, $100 \leq WQI < 200$ indicates poor water quality, $200 \leq WQI < 300$ indicates very poor water quality, and $WQI > 300$ represents water that is unsuitable for drinking (Meng et al., 2016).

Enrichment factor (EF) and Pollution Loading Index (PLI): Enrichment factor (EF) and pollution loading index (PLI) are a useful indicator reflecting the status of environmental contamination (Helz et al., 1985; Sinex and Helz, 1981; Trefry and Presley, 1976; Woitke et al., 2003). In calculating the normalized enrichment factors (EF), the original Salomons and Förstner (1984) equation was substituted in the present study by Al. To evaluate a possible anthropogenic origin of the metals, the enrichment factor (EF), and pollution loading index (PLI) were calculated for the metal concentration obtained in surface sediments. (Ozseker et al., 2013). The EF and PLI are calculated based on the following presented equation:

$$EF = M_x \times Al_b / M_b \times Al_x \quad (2)$$

where M_x and Al_x are the sediment sample contents of the heavy metal and Al. Also, M_b and Al_b are their levels in a suitable background or baseline reference material (Abraham & Parker, 2008; Salomons & Förstner, 1984).

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (3)$$

$$CF = C_M / C_B \quad (4)$$

where C_M is metal concentration, C_B is background concentration of the same metal (Ozseker et al., 2013).

Health Risk Assessment: In human health risk assessment, two methods of carcinogenic and non-carcinogenic can be used to predict health problems that may arise as a result of exposure to chemicals (Kamunda et al., 2016). The target hazard quotient (THQ) equation is used in the risk assessment of non-carcinogenic effects, and if the THQ value is below 1, it means that the adverse effect on human health is negligible. Conversely, if THQ or TTHQ is greater than or equal to 1, there is a potential health risk (Zheng et al., 2007; Mutlu, 2021). THQ was calculated using the equation presented by Chien et al., (2002)

$$THQ = \frac{E_F \times E_D \times W_I \times C}{RfD \times AT_n} \times 10^{-3} \quad (5)$$

where; THQ is target hazard quotient; EF is the exposure frequency (365 days/year); ED is exposure duration (70 years); WI, water intake is the ratio of water intake to body weight in day (mL/kg/day) according to the EPA's predictions; C is the metal concentration (mg/L); RfD is the oral reference dose for a heavy metal (mg/kg/day), RfD for Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Co, Pb, and Cd are 0.003, 0.14, 0.02, 0.3, 0.005, 0.0003, 0.002, and 0.0005 mg/kg/day, respectively (EPA, 2018); and AT_n is the average time for non-carcinogens (assuming 70 years).

Statistical Analysis: Statistical analysis of data was carried out using SPSS statistical package programs. Descriptive statistical analysis including One-way ANOVA was done, with a significance of 0.01 and 0.05. Important differences in the mean values were tested using Tukey's multiple range test. Moreover, relationships among the considered variables were tested using Pearson's correlation. Multivariate analyses of the dam lake data set were performed using Principal component analyses (PCA) and cluster analysis (CA). All of the statistical calculations were performed using SPSS 17.0 for Windows.

3. Findings and Discussion

The range of Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the water samples were 56.68-308.70, 0.16-1.89, 20.17-58.69, 316.04-596.99, 1.39-2.40, 33.34-78.99, 2.11-15.68, 12.56-22.98, 0.06-0.50, and 1.35-5.12 µg/L, respectively (Table 1). The highest metal concentrations were recorded in winter for Al, Fe, Co, and Cd, in fall for Pb, Cr, Mn, Cu, Zn, and Cd, and in spring for Ni and Pb. When the heavy metal values in water are compared with the standards recommended by USEPA and WHO, it has been determined that they are below the level specified for Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb. Also, when the results are compared with the classification specified by the Turkish standards, Ni is in the 3rd Class water quality class while other metals are in the 1st class. Nickel concentration in water may increase in certain areas as a result of human activities such as mining, fertilizers, pesticides, burning coal and petroleum products (Hussain et al., 2017). Bilgin & Konanç (2016) reported some heavy metals in the Çoruh River water and reported that mining is the most important source of pollution. However, Concentrations of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb were measured in Yağlıdere Stream (Uncumusaoglu et al., 2016) Also, Cr and Cd values were higher than our study, other metals were lower.

Table 1. Metal concentrations of water, sediment and TSS samples collected from Çoruh River. It seems that the highest accumulation is in iron

Sample	Season	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Sediment	Winter	7587.21	7.36	241.75	12845.22	4.98	4.60	18.19	35.43	0.41	15.26
	Spring	9420.45	7.03	338.79	14096.66	5.14	5.31	24.18	36.69	0.61	23.01
	Summer	5511.21	3.87	277.81	9987.71	4.29	2.24	17.36	45.37	0.46	28.39
	Fall	6300.62	9.87	389.13	13452.69	6.36	3.94	207.53	163.52	1.45	130.16
Water	Winter	308.70	1.52	49.00	596.99	2.40	65.00	2.11	21.33	0.50	2.48
	Spring	70.18	0.76	20.17	556.67	1.95	78.99	2.18	12.56	0.18	5.12
	Summer	56.68	0.16	36.97	316.04	1.39	62.44	2.32	18.21	0.06	4.74
	Fall	155.63	1.89	58.69	496.68	2.35	33.34	15.68	22.98	0.08	1.35
TSS	Winter	29196.25	19.30	822.60	19181.47	7845.53	5128.63	26.17	10729.97	7870.56	16.96
	Spring	12694.56	15.73	35.08	1137.98	0.00	0.00	4153.56	14637.06	1039.76	2779.06
	Summer	12949.13	18.05	25.99	642.74	0.00	0.00	5023.54	14299.82	5239.38	3641.26
	Fall	5880.10	6893.91	133.84	3180.94	1485.66	0.00	2318.95	5626.96	7203.13	6461.48

Heavy Metal Concentration in Sediments: Since sediment contains harmful and toxic substances such as trace elements, it is an important substance that should be monitored in metal studies in the aquatic ecosystem (Balık & Tunca, 2015; Zamani Hargalani et al., 2014). Concentrations of Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the sediment samples were varied 5511.21-9420.45, 3.87-9.87, 241.75-389.13, 9987.71-14096.66, 4.29-6.36, 2.24-5.31, 17.36-207.53, 35.43-163.52, 0.41-1.45, and 15.26-130.16 ppb, respectively. Abundance of average metal levels in the sediments is in the order of Fe>Al>Mn>Zn>Cu>Pb >Cr>Co>Ni>Cd. The highest Al, Fe, and Ni concentrations were recorded in spring, while the highest Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, and Pb contents were found in fall. Kucuksezgin et al. (2008) reported higher Cr, Mn, Ni and Zn in the sediments of the Gediz River than in our study. Unlike to this, Dundar & Altundag (2007) reported lower Cu, Zn, Cd, and Pb concentrations for Sakarya River than Çoruh River.

Average metal contents of sediment in this study are classified as non-polluted, moderately polluted, and heavily polluted according to the Sediment Quality Guidelines (SQG) declared by USEPA (Gedik et al., 2018; Perin et al., 1997). Based on this assessment, Cu was classified as heavily polluted, Pb was as moderately polluted and the others as non-polluted. It has also been compared with the Interim Canadian Sediment Quality Guidelines (CEQGs) of the Canadian Council of Environment Ministries (CCME), which show the Interim Sediment Quality Targets (ISQG) and the Probable Effect Level (PEL). According to CEQGs; Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb contents of sediment samples in this study were lower than PEL values, while Cu, Cd and Pb were higher than ISQG values (Table 2). It is estimated that these high values are caused by the mining activities in the region, since the industrial activities around the sampling station are not much developed.

Table 2. Comparison of the metal levels in the sediments with CEQGs and SQGs (USEPA) values (mg/kg). Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb contents of sediment samples in this study were lower than PEL values, while Cu, Cd and Pb were higher than ISQG values.

	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
This Study	7204.87	7.03	311.87	12595.57	5.19	4.02	66.82	70.25	0.73	49.20
SQGs (USEPA)										
Non-polluted	-	<25	-	-	-	<20	<25	<90	-	<40
Moderately polluted	-	25-75	-	-	-	20-50	25-50	90-200	-	40-60
Heavily polluted	-	>75	-	-	-	>50	>50	>200	>6	>60
CEQGs										
ISQG	-	37.3	-	-	-	-	35.7	123	0.6	35
PEL	-	90	-	-	-	-	197	315	3.5	91.3

SQGs, Sediment Quality Guideline (Perin et al. 1997).

CEQGs: Canadian Sediment Quality Guidelines, ISQG: Interim sediment quality guideline PEL: Probable effect level (CCME, 2001).

Heavy Metal Concentration in Total Suspended Solids (TSS): The range of Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the TSS samples were 5880.10-29196.25, 15.73-6893.91, 25.99-822.60, 642.74-19181.47, 0.00-7845.53, 0.00-5128.63, 26.17-5023.54, 5626.96-14637.06, 1039.76-7870.56, and 16.96-6461.48 ppb, respectively. It was statistically recorded that the concentration of many metals (Al, Fe, Cu, Zn, Cd, and Pb) detected in TSS differed significantly compared to water and sediment (p, 0.05). In addition to these, contamination due to Cd, Pb, AL, Cr, Fe, Ni and Zn draws attention in TSS.

Enrichment Factor (EF) and Pollution Loading Index (PLI): EF is used to make comparisons in different periods of different basins or the same basin and to gain information on geochemical trends (Sinex & Helz, 1981). The five contamination categories according to the enrichment factor are expressed as follows; EF<2 is deficiency to minimal enrichment, EF in 2-5 is moderate enrichment, EF in 5-20 is significant enrichment, EF in 20-40 is very high enrichment, EF>40 is extremely high enrichment (Odat, 2013). The mean EF values of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the sediments were 1, 4, 3, 3, 1, 18, 9, 29, and 30, respectively. The sampled sediments in this study are classified as Deficiency to minimal enrichment for Cr and Ni, as moderate enrichment for Mn, Fe, and Co, as significant enrichment for Cu and Zn, as very high enrichment for Cd and Pb. The EF value is between 0-1.5, it indicates that the origin of the sediments is natural, while EF>1.5 indicates that it is caused by anthropogenic activities (Zhang & Liu, 2002). Thus, it can be concluded that all metals detected in sediment samples in this study, except Cr and Ni, are of anthropogenic origin. Similarly, Varol (2011) found the average EF values of the studied metals except Cr and Mn in the Tigris River sediments above 1.5 and drew attention to the anthropogenic effect in the stream. In contrast, in the Geli Stream sediments, the EF value of Cr is reported above 50 and is classified as extremely severe enrichment (Kalender & Çiçek Uçar, 2013).

When interpreting the PLI value, the following definition can be taken as the basis: $PLI < 1$ reports perfect sediment quality, $PLI = 1$ only baseline levels of pollutant, and $PLI > 1$ shows that deterioration of site quality (Wojciechowska et al., 2019). The pollution load index results were determined to be high ($PLI > 1$) in the analysed sediment samples. According to this PLI result, it can be said that the sampling site has deteriorated sediment quality and has a high metal load. Similar to this study, PLI values were found as 1.88 in Tigris River (Varol 2011) and 1.47 in Ulukışla Basin (Lermi & Sunkari, 2020). In contrast, it was reported as 0.47 in Çayeli River (Kırıs and Baltas 2021).

Water Quality Index: WQI values of metals in water samples were calculated and found as 146. According to the evaluation of the WQI values of the Çoruh River over five different classifications, it was observed that it was in the poor water quality class. In a study conducted in Aksu River, it was observed that the water quality of the river was in excellent class according to WQI values and was deteriorated by anthropogenic pollutants (Şener et al., 2017). Also, the WQI value of Emet Stream has been determined over 300 and classified as heavily polluted water quality (Omwene et al., 2019).

Target Hazard Quotient: Target Hazard Quotient (THQ) values calculated for drinking water consumption in Çoruh stream are shown in Table 3. According to the evaluations, it was concluded that the THQ and TTHQ values in Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Co, and Cd were below 1. This means that it does not pose a health risk concern. Also, the highest TTHQ value was found in <1 age group.

Table 3. Non-carcinogenic risk of heavy metals of different age groups. The THQ and TTHQ values in Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Co, and Cd were below 1

Age Group	WI ¹ (mL/kg-day)	THQ								TTHQ
		Cr	Mn	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Co	
<1	29	0.010	0.009	0.087	0.002	0.012	0.032	0.050	0.196	0.397
1 to <2	13	0.005	0.004	0.039	0.001	0.005	0.014	0.022	0.088	0.178
2 to <3	15	0.005	0.004	0.045	0.001	0.006	0.017	0.026	0.101	0.205
3 to <6	11	0.004	0.003	0.033	0.001	0.004	0.012	0.019	0.074	0.151
6 to <11	10	0.004	0.003	0.030	0.001	0.004	0.011	0.017	0.067	0.137
11 to <16	6	0.002	0.002	0.018	0.000	0.002	0.007	0.010	0.040	0.082
16 to <21	6	0.002	0.002	0.018	0.000	0.002	0.007	0.010	0.040	0.082
21 to <50	11	0.004	0.003	0.033	0.001	0.004	0.012	0.019	0.074	0.151
50+	11	0.004	0.003	0.033	0.001	0.004	0.012	0.019	0.074	0.151
All ages	11	0.004	0.003	0.033	0.001	0.004	0.012	0.019	0.074	0.151

¹EPA Recommended Ratings for Drinking Water Intake Rates by Age (EPA, 2019)

Statistical Analysis: Regardless of water, sediment and TSS, seasonal variation of all detected metals has not been detected ($p>0.05$), which reveals the presence of metal presence in the study area throughout the year.

Four principal components (PC) were obtained with an eigenvalue of more than 1, explaining greater than 99.24 % of total variance (Table 4). PC 1 grouped metals such as Al, Mn, Fe, Co, and Ni reveal 53.55 % of the total variance. Al, Mn, and Fe had originated from natural sources (Wang et al., 2017). Co and Ni are derived from country of origin. Also, the metals in the PC1 mainly come from industrial and traffic activities. Cu and Zn in PC2 are strongly correlated and clearly separate from the other heavy metals regarding their correlation coefficient analysis and PC 2 explains 24.81 % of the total variance. This separation between them and other heavy metals may suggest that the enrichment of Cu in the suburban soils may be related with the application of agricultural runoff, manure, and Cu-contained agrochemicals. PC3 with a variance loading of 20.88 % was dominated by the loading Cr and Pb (Table 5).

Table 4. Varimax rotated component matrix for trace elements in water and TSS samples. Four principal components (PC) were obtained with an eigenvalue of more than 1, explaining greater than 99.24 % of total variance

Eigenvalues	5.36	2.48	2.09
Variance (%)	53.55	24.81	20.88
Cumulative (%)	53.55	78.36	99.24
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.851	0.522	-0.037
Cr	-0.009	-0.051	0.993
Mn	0.998	-0.035	-0.014
Fe	0.999	0.007	0.002
Co	0.998	-0.022	0.055
Ni	0.989	-0.025	-0.142
Cu	-0.233	0.947	0.221
Zn	0.327	0.940	0.043
Cd	0.691	0.370	0.581
Pb	-0.148	0.536	0.831

"Extraction Method: Principal Component Analysis.

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

Table 5. Correlation matrix of trace elements in Çoruh River. PC3 with a variance loading of 13.94% was dominated by the loading Cr and Pb.

		Water										
		Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Sediment	Al	1	.688	.591	.648	.777	-.165	.035	.613	. ^a	.873	-.668
	Cr	.231	1	.730	.664	.954*	-.622	.687	.658	. ^a	.359	-.916
	Mn	.062	.632	1	.046	.549	-.877	.700	.991**	. ^a	.129	-.943
	Fe	.761	.805	.502	1	.852	.168	.015	-.009	. ^a	.714	-.343
	Co	.064	.961*	.795	.690	1	-.360	.454	.486	. ^a	.575	-.783
	Ni	.917	.577	.188	.932	.392	1	-.927	-.829	. ^a	.336	.827
	Cu	-.326	.779	.807	.340	.912	-.017	1	.610	. ^a	-.418	-.759
	Zn	-.407	.722	.786	.253	.871	-.108	.996**	1	. ^a	.172	-.901
	As	.895	.184	-.303	.640	-.066	.873	-.468	-.545	. ^a	. ^a	. ^a
	Cd	-.229	.782	.884	.407	.923	.048	.989*	.979*	. ^a	1	-.233
Pb	-.392	.711	.814	.257	.868	-.107	.995**	.999**	. ^a	.985*	1	
		All Samples										
		Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
TSS	Al	1	-.059	.760**	.624*	.812**	.815**	.273	.692*	.895	.687*	.124
	Cr	-.626	1	-.090	-.143	.100	-.094	.234	.099	.184	.557	.807**
	Mn	.894	-.210	1	.922**	.809**	.820**	-.357	.085	-.303	.411	-.277
	Fe	.896	-.215	1.000**	1	.550	.568	-.400	-.082	.640	.179	-.338

Co	.865	-.151	.998**	.998**	1	.981**	-.123	.383	-.066	.727**	-.009
Ni	.944	-.333	.992**	.992**	.982*	1	-.175	.357	.873	.616*	-.170
Cu	-.650	-.170	-.917	-.916	-.936	-.860	1	.848**	-.468	.431	.762**
Zn	.239	-.907	-.220	-.215	-.279	-.094	.557	1	-.545	.662*	.577*
As	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	1	-.430	-.553
Cd	.318	.405	.618	.608	.656	.549	-.684	-.690	. ^a	1	.637*
Pb	-.950	.813	-.727	-.732	-.683	-.806	.435	-.503	. ^a	-.009	1

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

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

^a Cannot be computed because at least one of the variables is constant.

4. Conclusions and Recommendations

Average concentrations of all metals investigated in Çoruh River water were lower than WHO and USEPA standard recommended limits. On the other hand, in terms of Turkish standards, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, and Pb metals have 1st class water quality, while Ni has 3rd class water quality. On the contrary, when WQI values were evaluated, it was observed that the river was in the poor water quality class.

Since THQ values in water samples are under the limit value of 1, It can be said that the use of the water of the Çoruh River as drinking water will not cause health problems for consumers after the necessary procedures. According to enrichment factor, the Çoruh River sediments in this study are classified as Deficiency to minimal enrichment for Cr and Ni, as moderate enrichment for Mn, Fe, and Co, as significant enrichment for Cu and Zn, as very high enrichment for Cd and Pb. PLI results also showed that the sediment quality deteriorated and it had a high metal load. Moreover, Cu, Cd and Pb content were higher than ISQG values reported by CEQGs. It suggests that the reason for these pollution factors in the sediment is due to the mining activities in the region. Because the sampling area is not well developed in terms of industry and agricultural activities are very low.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Abdel-Baki, A. S., Dkhil, M. A., and Al-Quraishy, S. (2011). Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah, Saudi Arabia. *African Journal of Biotechnology*, 10(13), 2541-2547.
- Abraham, G. M. S., and Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental monitoring and assessment*, 136(1), 227-238. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Akkan, T., Yazicioglu, O., Yazici, R., and Yilmaz, M. (2018). An Examination of Ecological and Statistical Risk Assessment of Toxic Metals in Sediments at Siddikli Dam Lake: A Case Study in Kirsehir, Turkey. *FEB-FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN*, 8104.
- Alam, M. G. M., Tanaka, A., Stagnitti, F., Allinson, G., and Maekawa, T. (2001). Observations on the effects of caged carp culture on water and sediment metal concentrations in Lake Kasumigaura, Japan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 48(1), 107-115. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1989>
- APHA. 1998. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. 19th Ed. Washington D.C. <http://www.sciepub.com/reference/205126> (May 18, 2021).
- Bahnasawy, M., Khidr, A. A., and Dheina, N. (2011). Assessment of heavy metal concentrations in water, plankton, and fish of Lake Manzala, Egypt. *Turkish Journal of Zoology*, 35(2), 271-280.
- Balık, İ., and Tunca, E. (2015). A review of sediment contamination assessment methods. *Turkish Journal of Maritime and Marine Sciences*, 1(1), 7-17.
- Bayır, İ., Mutlu, C. (2021). Determination of Some Heavy Metal Levels in Different Tissues of Common Carp (*Cyprinus carpio*, L., 1758) and Pike Barb (*Luciobarbus esocinus*, H., 1843) From Karasu River (Erzincan). *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 6(3), 434-440. <https://doi.org/10.35229/jaes.964810>
- Benzer, S., Arslan, H., Uzel, N., Gul, A., and Yilmaz, M. (2013). Concentrations of Metals in Water, Sediment and Tissues of *Cyprinus Carpio* L., 1758 from Mogan Lake (Turkey). *Iranian Journal of Fisheries Sciences* 12(1): 45–55.
- Bilgin, A., and Konanç, M. U. (2016). Evaluation of surface water quality and heavy metal pollution of Coruh River Basin (Turkey) by multivariate statistical methods. *Environmental Earth Sciences*, 75(1029). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5821-0>
- Birici, N., Karakaya, G., Şeker, T., Küçükylmaz, M., Balcı, M., Özbey, N., and Güneş, M. (2017). Evaluation of Coruh River (Bayburt) Water Quality in Accord with Water Pollution Control Regulation. *Int. J. Pure Appl. Sci.* 3(1): 54–64.
- Chien, L. C., Hung, T. C., Choang, K. Y., Yeh, C. Y., Meng, P. J., Shieh, M. J., and Han, B. C. (2002). Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *Science of the total environment*, 285(1-3), 177-185. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00916-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00916-0)
- Dundar, M. S., and Altundag, H. (2007). Investigation of heavy metal contaminations in the lower Sakarya river water and sediments. *Environmental monitoring and assessment*, 128(1), 177-181. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9303-9>
- Gedik, K., Ozturk, R.C. (2019). Health risk perspectives of metal(loid) exposure via consumption of striped venus clam (*Chamelea gallina* Linnaeus, 1758), 1176–1188. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1460802>.
- Gedik, K., Terzi, E., and Yeşilçiçek, T. (2018). Biomonitoring of Metal (Oid)s in Mining-Affected Borcka Dam Lake Coupled with Public Health Outcomes. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 24(8): 2247–64. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1443390>
- Helz, G. R., Sinex, S. A., Ferri, K. L., and Nichols, M. (1985). Processes controlling Fe, Mn and Zn in sediments of northern Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21(1), 1-16. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(85\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0272-7714(85)90002-2)

- Ho, H. H., Swennen, R., and Van Damme, A. (2010). Distribution and Contamination Status of Heavy Metals in Estuarine Sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay Vietnam. *Geologica Belgica* 13(1–2): 37–47.
- Hussain, J., Husain, I., Arif, M., and Gupta, N. (2017). Studies on Heavy Metal Contamination in Godavari River Basin. *Applied Water Science* 7(8): 4539–4548. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0607-4>
- Kalender, L., and Uçar, S. Ç. (2013). Assessment of Metal Contamination in Sediments in the Tributaries of the Euphrates River, Using Pollution Indices and the Determination of the Pollution Source, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration* 134: 73–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.08.005>.
- Kamunda, C., Mathuthu, M., and Madhuku, M. (2016). Health risk assessment of heavy metals in soils from Witwatersrand Gold Mining Basin, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(7), 663. <https://doi.org/10.3390/ijerph13070663>
- KIRIS, ., and Baltas H. (2021). Assessing Pollution Levels and Health Effects of Heavy Metals in Sediments around Cayeli Copper Mine Area, Rize, Turkey. *Environmental Forensics* 22(3-4): 372-384. <https://doi.org/10.1080/15275922.2020.1850572>.
- Kucuksezgin, F., Uluturhan, E., and Batki, H. (2008). Distribution of Heavy Metals in Water, Particulate Matter and Sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environmental Monitoring and Assessment* 141(1–3): 213–225. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9889-6>
- Lermi, A., and Sunkari, E. D. (2020). Geochemistry, Risk Assessment, and Pb Isotopic Evidence for Sources of Heavy Metals in Stream Sediments around the Ulukışla Basin, Niğde, Southern Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences* 29(7): 1167–88.
- Marcovecchio, J. E., Botté, S. E., and Freije, R. H. (2007). Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements. In *Handbook of Water Analysis, 2nd Edition*. ed. L. M. Nollet. London: CRC Press. [https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1076573](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1076573) (May 18, 2021).
- Meng, Q., Zhang, J., Zhang, Z., and Wu, T. (2016). Geochemistry of Dissolved Trace Elements and Heavy Metals in the Dan River Drainage (China): Distribution, Sources, and Water Quality Assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 23(8): 8091–8103. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6074-x>
- Mutlu, C., Bayraktar, F., and Verep, B. (2020). Sediment Kalitesi Değerlendirme Çalışmalarına Bir Örnek, Boğacık Deresi (Giresun). *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences* 5(3): 433–438.
- Mutlu, C., Eraslan Akkan, B., Verep, B. (2018). The heavy metal assessment of Harsit Stream (Giresun, Turkey) using multivariate statistical techniques. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27,12B, 9851-9858.
- Mutlu, T. (2021). Heavy metal concentrations in the edible tissues of some commercial fishes caught along the Eastern Black Sea coast of Turkey and the health risk assessment, *Spectroscopy Letters*, 54:6, 437-445, DOI: 10.1080/00387010.2021.1939386
- Odat, S. (2013). Calculating pollution indices of heavy metal along Irbid/Zarqa highway-Jordan. *Int J Appl Sci Technol*, 3(8), 72-76.
- Omwene, P. I., Öncel, M. S., Çelen, M., and Kobya, M. (2019). Influence of arsenic and boron on the water quality index in mining stressed catchments of Emet and Orhaneli streams (Turkey). *Environmental monitoring and assessment*, 191(4), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7337-z>
- Ozseker, K., Eruz, C., and Cılız, S. (2013). Determination of copper pollution and associated ecological risk in coastal sediments of Southeastern Black Sea Region, Turkey. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91(6), 661-666. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1116-2>
- Perin, G., Bonardi, M., Fabris, R., Simoncini, B., Manente, S., Tosi, L., and Scotto, S. (1997). Heavy metal pollution in central Venice Lagoon bottom sediments: evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure. *Environmental Technology*, 18(6), 593-604. <https://doi.org/10.1080/09593331808616577>
- Salomons, W., and Ulrich, F. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-69325-0> (March 29, 2021).
- Sinex, S. A., and Helz, G. R. (1981). Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay sediments. *Environmental Geology*, 3(6), 315–323. <https://doi.org/10.1007/BF02473521>
- Şener, Ş., Şener, E., and Davraz, A. (2017). Evaluation of water quality using water quality index (WQI) method and GIS in Aksu River (SW-Turkey). *Science of the Total Environment*, 584, 131-144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.102>
- Trefry, J. H., and Presley, B. J. (1976). Heavy metals in sediments from San Antonio Bay and the northwest Gulf of Mexico. *Environmental Geology*, 1(5), 283–294. <https://doi.org/10.1007/BF02676717>

- Uncumusaoglu, A. A., Sengul, U., and Akkan, T. (2016). Environmental contamination of heavy metals in the Yaglidere Stream (Giresun), southeastern Black Sea. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(12), 5492-5498.
- Varol, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of hazardous materials*, 195, 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051>
- Wang, J., Liu, G., Liu, H., and Lam, P. K. (2017). Multivariate statistical evaluation of dissolved trace elements and a water quality assessment in the middle reaches of Huaihe River, Anhui, China. *Science of the total environment*, 583, 421–431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.088>
- Wang, Y., Wang, P., Bai, Y., Tian, Z., Li, J., Shao, X., ... & Li, B. L. (2013). Assessment of surface water quality via multivariate statistical techniques: a case study of the Songhua River Harbin region, China. *Journal of hydro-environment research*, 7(1), 30-40. <https://doi.org/10.1016/j.jher.2012.10.003>
- Woitke, P., Wellmitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P., and Litheraty, P. (2003). Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51(8), 633-642. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00217-0)
- Wojciechowska, E., Nawrot, N., Walkusz-Miotk, J., Matej-Lukowicz, K., and Pazdro, K. (2019). Heavy metals in sediments of urban streams: Contamination and health risk assessment of influencing factors. *Sustainability*, 11(3):563, 1-14. <https://doi.org/10.3390/su11030563>
- Yancheva, V., Stoyanova, S., Velcheva, I., Petrova, S., and Georgieva, E. (2014). Metal bioaccumulation in common carp and rudd from the Topolnitsa reservoir, Bulgaria. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 65(1), 57-65. <https://doi.org/10.2478/10004-1254-65-2014-2451>
- Zamani Hargalani, F., Karbassi, A., Monavari, S. M., and Abroomand Azar, P. (2014). A novel pollution index based on the bioavailability of elements: a study on Anzali wetland bed sediments. *Environmental monitoring and assessment*, 186(4), 2329–2348. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3541-4>
- Zhang, J., and Liu, C. L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, coastal and shelf science*, 54(6), 1051–1070. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0879>
- Zheng, N., Wang, Q., Zhang, X., Zheng, D., Zhang, Z., and Zhang, S. (2007). Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city, China. *Science of the Total Environment*, 387(1-3), 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.044>

Yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türevinin sentezi ve metal iyonlarına karşı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi

Sait MALKONDU^{1*}, Serkan ERDEMİR², Serkan EYMUR³, Seydahmet ÇAY⁴

Öz

Bu çalışmada, sinyal birimi olarak trifenilamin, metal iyon algılama birimi olarak tiyosemikarbazon birimleri içeren, “açık-kapalı” şeklinde çalışan, kromojenik ve fluorojenik algılayıcı olarak tasarlanan yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon (TFASC) türevi sentezlenmiştir. Hazırlanan algılayıcının metal iyonlarını tayin edebilme yeteneği absorpsiyon ve emisyon şiddetindeki değişimler aracılığıyla incelenmiştir. Algılayıcının asetonitril:su (9:1) ortamında 17 metal iyonu arasından, insan sağlığı ve çevreye oldukça zararlı olan Hg²⁺ iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir. Algılayıcı ve Hg²⁺ etkileştiğinde, Hg²⁺ iyonundan fluorofor birimine elektron aktarımı sonucunda, algılayıcının emisyon şiddetinde önemli bir düşüş olmuştur. Elde edilen sonuçlar sentezlenen algılayıcının Hg²⁺ iyonunun belirlenmesinde ve tayininde kromojenik ve fluorojenik bir algılayıcı molekül olarak kullanılabilceği göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Trifenilamin, Spektroskopisi, Fluorometri, Cıva, Tayin

Synthesis of a new triphenylamine dithiosemicarbazone derivative and investigation of its spectroscopic properties toward metal ions.

Abstract

In the present study, a new triphenylamine dithiosemicarbazone derivative (TFASC), which is designed as chromogenic and fluorogenic receptor, works in “on-off” system, and includes triphenylamine as signal unit and thiosemicarbazone groups as a metal ion probing unit has been synthesized. The ability of the prepared receptor to detect metal ions has been evaluated by the changes in its absorption and emission intensity. The receptor demonstrates high selectivity and sensitivity for Hg²⁺, which is highly harmful to the human health and the environment, among the seventeen metal ions in a mixture of acetonitrile:water (9:1). Electron transfer from Hg²⁺ ion to the fluorophore has been occurred upon the receptor and Hg²⁺ interacts under excitation, followed by decreasing the emission intensity of fluorophore significantly. The results show that the synthesized receptor can be used as chromogenic and fluorogenic sensory molecule for the determination and detection of Hg²⁺ ions.

Keywords: Triphenylamine, Spectroscopy, Fluorometry, Mercury, Detection

¹Giresun Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, sait.malkondu@giresun.edu.tr

²Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü, Konya, Türkiye, serdemir82@selcuk.edu.tr

³Giresun Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, serkan.eymur@giresun.edu.tr

⁴Giresun Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, seydahmet.cay@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6806-4188>

²<https://orcid.org/0000-0003-0790-0549>

³<https://orcid.org/0000-0003-3346-6010>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-0045-8217>

1. Giriş

Metal iyonları, fizyolojik ve biyolojik işlevleri nedeniyle canlı sistemlerde ve çevresel süreçlerde birçok kritik role sahiptir (Duruibe ve ark., 2007). Bu iyonlar arasında cıva ve bileşikleri endüstride önemli roller oynamasına rağmen en yaygın ana kirletici ve tehlikeli maddeler arasında yer alır (H. Chen ve ark., 2015; Unterbrunner ve ark., 2007). Cıva insan vücudunda biriktiğinde beyne, sinir sistemine, endokrin sisteme girerek ciddi hasarlara yol açar (Carocci ve ark., 2014; Khaniki ve ark., 2005; Sarikaya ve ark., 2010). Biyo-moleküllerdeki tiyol gruplarına yüksek ilgisi nedeniyle hücre fonksiyon bozukluğuna ve sonrasında ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir (Johnson, 1982). Dolayısıyla, cıva iyon seviyesinin tayin edilmesi için seçici algılayıcı moleküllerin tasarımı önem kazanmıştır (Güney ve ark., 2010; Kim ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2008). Söz konusu algılayıcı moleküller birçok analitik aygıttaki ölçme sisteminin elzem bileşeni olarak görev yapan organik reaktiflerdir. Bu reaktifler optik, elektrokimyasal sensörlerde ve ayrıca hassas tayin yapılacak çeşitli kromatografik metotlarda kullanılırlar (Spichiger-Keller, 2008). Metal iyon seviyesini ölçmek için indüktif çiftleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (Becker ve ark., 2007), indüktif çiftleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (Liu ve ark., 2005) ve atomik absorpsiyon/emisyon spektroskopisi (Gonzales ve ark., 2009) gibi bazı metotlar kullanılmaktadır. Bu metotların üstün yönleri olmakla birlikte, büyük cihaz ve eğitimli uzman gereksinimi, arazide ölçüm yapamama, canlı hücre içerisinde görüntü alamama gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Bununla birlikte, floresans metodu anlık gözlem yapma, arazide tayin ve biyo-görüntüleme gibi avantajları sayesinde biyoloji, gıda ve çevresel kimya gibi birçok bilim alanında ön plana çıkmaktadır (Erdemir ve ark., 2015; Erdemir ve ark., 2016; Erdemir ve Malkondu, 2021; Erdemir ve ark., 2022; Erdemir, Oguz, ve ark., 2021; Malkondu ve ark., 2014, 2015).

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, dikarboksilli asitlerin tanınmasında trifenilamin temelli algılayıcılar ilk kez kullanmıştır (Ghosh ve ark., 2006). Bu algılayıcı moleküllerin dikarboksilli asitlerin zincir uzunluğuna göre seçimli davranış sergilediği tespit edilmiştir. Diğer bir çalışmada, siyanür anyonunu tespit etmek için trifenilamin disiyano vinil temelli yeni bir algılayıcı sentezlenmiş ve nanomolar seviyedeki siyanür anyonunu tespit edebilme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir (Qu ve ark., 2013). Önceki çalışmamızda ise birçok metal iyonu yanında Hg^{2+} iyonuna karşı seçimli kolorimetrik özellik gösteren trifenilamin-kaliks[4]aren temelli yeni bir algılayıcı molekülün sentezi ve spektrofotometrik özellikleri rapor edilmiştir (Erdemir ve ark., 2013). Diğer bir çalışmamızda, mevcut algılayıcının semikarbazit türevinin Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı reaksiyon tabanlı bir algılama davranışı sergilediği belirlenmiştir (Malkondu ve ark., 2014). Yapılan çalışmalar incelendiğinde, mevcut algılayıcı bileşiklerin farklı performanslar gösterdiği görülmekle birlikte, seçicilik ve hassasiyet yönünden geliştirilmesi gereken yönlerinin bulunduğu anlaşılmaktadır.

Dolayısıyla, bu çalışmada metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kolorimetrik ve floresans algılayıcı olarak kullanılabilen ekonomik ve kısa sentez basamaklarından elde edilen yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türevi tasarlanmıştır. Sentezlenen algılayıcı molekül, liganttan metale yük transferi (LCMT) sistemine dayalı olarak çalışmaktadır. Elde edilen sonuçlar, yeni algılayıcı molekülün Hg^{2+} iyonunu kolorimetrik ve/veya fluorimetrik olarak çözelti ortamında tayin edebilme potansiyelinin olduğuna işaret etmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasal Materyaller ve Enstrümental Teknikler

Sentez ve ölçüm işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka şirketlerinden temin edildi. Ticari olan kimyasal maddeler ön saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Reaksiyonlar, ince tabaka kromatografisi (Merck 60 Kieselgel F 254) ile UV lambası altında izlendi.

Sentezlenen bileşiklerin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometresinde $CDCl_3$ veya $DMSO-d_6$ çözücülerini kullanılarak alındı. Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtilmiştir. Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 spektrofotometresinde alındı. UV-vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometresinde alındı. Floresans spektrumları Perkin Elmer LS 55 floresans spektrofotometresinde alındı.

Algılayıcı, $Hg(ClO)_4$ ve diğer bazı metal iyonların perklorat tuzlarının 10.0 mM konsantrasyonda stok çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilerden uygun oranlarda seyreltilerek, algılayıcı bileşiğin metal iyonlarına karşı verdiği tepkiler UV-Vis ve floresans spektrofotometresinde incelendi.

2.2. Sentezler

2.2.1. 4,4'-Diformil trifenilamin (2)

Bu bileşik literatürde belirtilen metoda göre sentezlendi (Lai ve ark., 1997). Verim: 4.80 g (%79). E.n.: 140-142 °C. FT-IR (katı, ATR) ν_{max} 3066, 3037 (C-H, arom.), 2803, 2733 (C-H, alif.), 1686 (C=O). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 9.89 (s, 2H, CHO), 7.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.20-7.15 (m, 6H, ArH).

2.2.2. 4,4'-bis((2-tiyokarbamoilhidraziniliden)-metil)trifenilamin (TFASC)

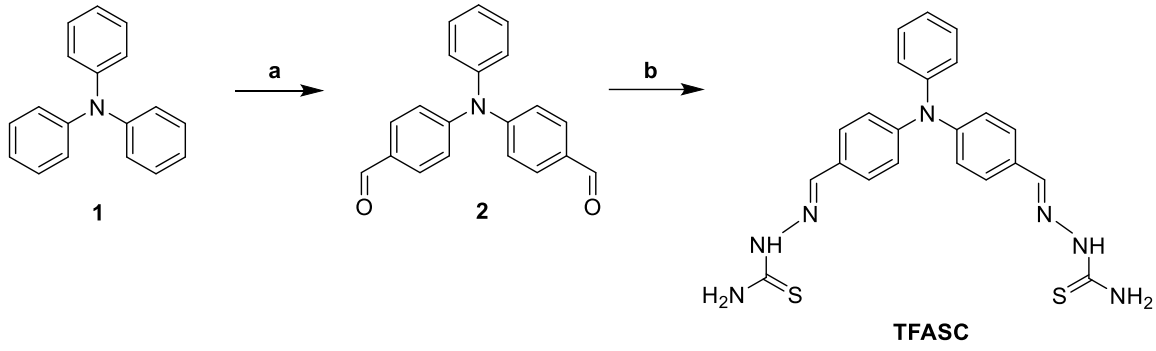
Bu bileşik orijinal olup, literatürde benzer bileşikler için belirtilen metotlara uygun olarak sentezlendi. 4,4'-Diformil trifenilamin (**2**) (0.60 g, 2.0 mmol) ve tiyosemikarbazitin (0.46 g, 5.00 mmol) etanol (20 mL) içerisindeki karışımı 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun gelişimi ince tabaka kromatografisi ile gözlemlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, meydana gelen karışım süzüldü, katı kısım su ile yıkandı ve sonrasında metil alkolden kristallendirildi. Açık kahverengi kristaller elde edildi. Verim: (0.70 g, 78%). E.n.: 240 °C (bozunarak). Elementel Analiz: Teorik C₂₂H₂₁N₇S₂: C, 59.04; H, 4.73; N, 21.91; S, 14.33, Bulunan: C, 58.91; H, 4.96; N, 22.02; S, 14.25. IR (ATR-katı, ν_{\max} cm⁻¹) 3462, 3311, 3152 (N-H); 3012, 2979 (C-H); 1592 (C=N), 1581 (C=C), 1366 (C=S). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.38 (s, 2H, NH, D₂O ile değişebilen), 8.16 (s, 2H, CONH- β , D₂O ile değişebilen), 8.00 (s, 2H, CH=N), 7.90 (s, 2H, CONH- α , D₂O ile değişebilen), 7.71 (d, *J* = 8.75 Hz, 4H, ArH), 7.38 (t, *J* = 7.90 Hz, 2H, ArH), 7.17 (t, *J* = 7.40 Hz, 1H, ArH), 7.11 (d, *J* = 7.44, 2H, ArH), 6.99 (d, *J* = 8.75 Hz, 4H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 182.77, 153.20, 151.29, 147.06, 146.98, 135.07, 133.79, 130.64, 129.78, 128.08.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentez ve karakterizasyon

Algılayıcı bileşiğin hazırlanmasındaki aşamalar sırasıyla, başlangıç maddesi trifenilamin (**1**) bileşiğinin trifenilamin dialdehit türevine (**2**) ve sonrasında tiyosemikarbazit ile ditiyosemikarbazon türevine (TFASC) dönüştürülmesidir (Şekil 1).

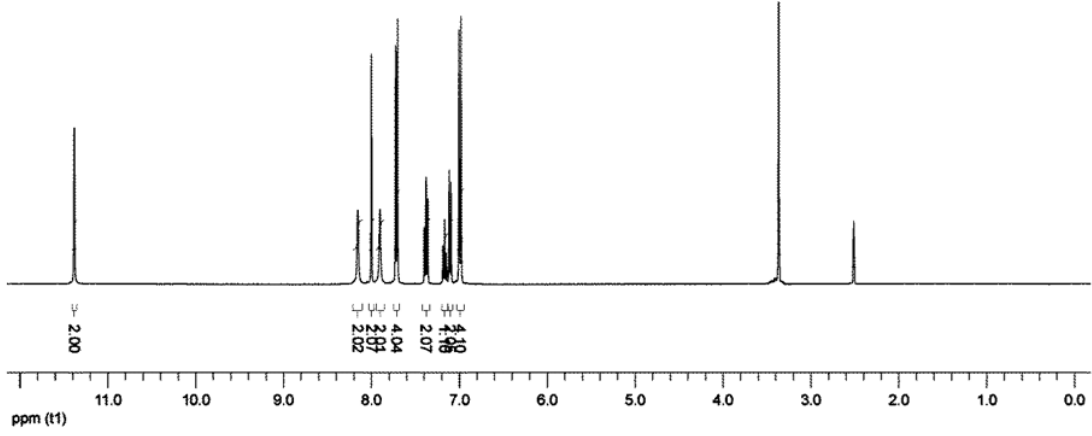
İlk basamakta trifenilamin bileşiğinden yola çıkılarak Vilsmeier–Haack formilasyonu aracılığıyla %79 verimle trifenilamin dialdehit türevi (**2**) elde edilmiştir. İkinci basamakta dialdehit türevinin tiyosemirkarbazit ile kondensasyon reaksiyonundan %84 verimle trifenilamin ditiyosemikarbazon türevi (**3**) elde edilmiştir.



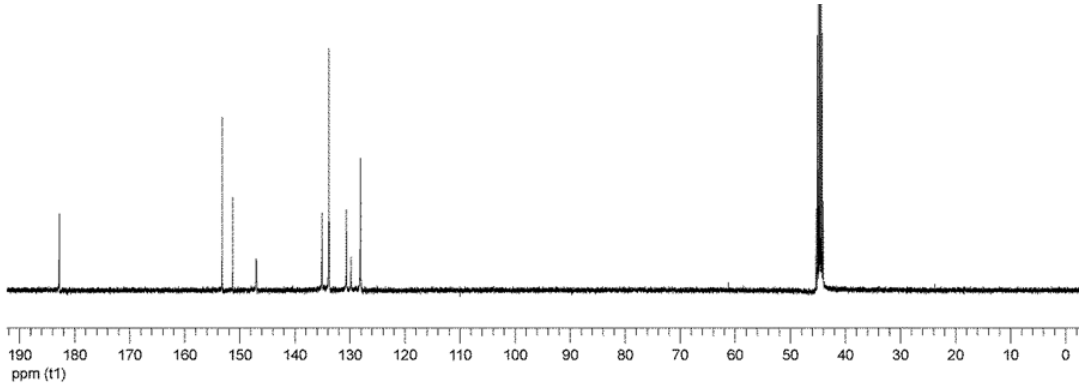
Şekil 1. Algılayıcı bileşiğin sentezi, a) POCl₃, DMF; b) tiyosemikarbazit, ısı

Bileşiklerin yapıları ¹H, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları aracılığıyla aydınlatıldı. Çıkış bileşiği, trifenilaminin (1) 4,4'-diformil trifenilamine (2) dönüşümü ¹H NMR spektrumunda aldehit fonksiyonuna ait (-CHO) sinyalin δ 9.89 ppm de gözlenmesi ile doğrulandı. Aromatik protonlara ait sinyaller ise δ 7.77-7.15 ppm aralığında dublet, triplet ve multipler olarak gözlemlendi. İnfrared spektrumunda aldehit fonksiyonuna ait gerilme titreşim bandının 1686 cm⁻¹'de gözlenmesi bu dönüşümün gerçekleştiğini desteklemiştir.

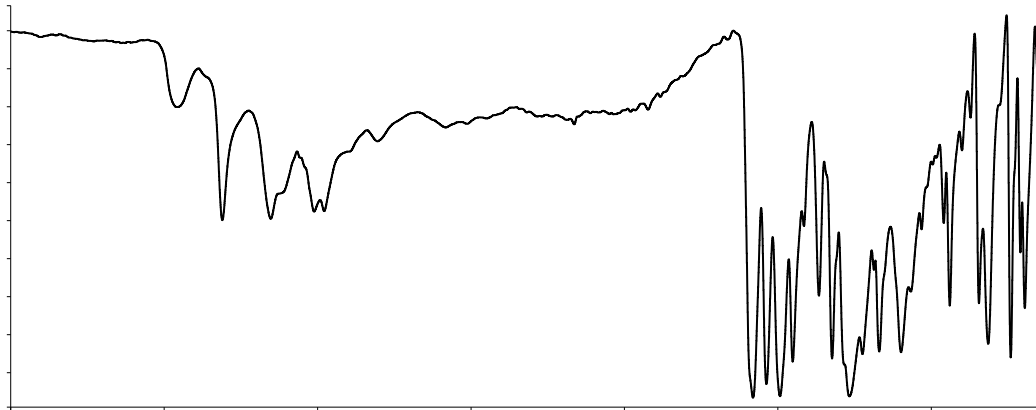
Bu aşamadan sonra 4,4'-diformil trifenilamin (2) bileşiği tiyosemikarbazit ile etkileştirilerek 4,4'-bis((2-tiyokarbamoilhidraziniliden)-metil)trifenilamin (3) elde edildi. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, 4,4'-diformil trifenilamin (2) bileşiğinin spektrumunda δ 9.89 ppm de gözlenen aldehit fonksiyonuna ait (-CHO) sinyalin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 2). Bununla beraber, amit grubuna ait proton (-NH-) sinyali δ 11.38 ppm de gözlenmiştir. Diğer amit grubunun alfa ve beta protonlarına ait sinyaller ise sırasıyla δ 7.90 ve 8.16 ppm de gözlenmiştir. İmin bağının varlığına işaret eden proton (-CH=N-) sinyalinin δ 8.00 ppm de gözlenmesi bu reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Aromatik protonlara ait sinyaller ise δ 7.71-6.99 ppm aralığında dublet ve triplet olarak gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde bileşiğin yapısına göre beklenen on farklı karbon atomuna ait on adet sinyal gözlenmesi ile bileşiğin yapısı desteklenmiştir (Şekil 3). İnfrared spektrumunda 3462, 3311 ve 3152 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen bantlar N-H titreşim frekanslarına aittir (Şekil 4). Aromatik halkalara ait C-H titreşimleri 3012 ve 2979 cm⁻¹ bölgesinde görülmüştür. İmin grubuna ait C=N titreşim bandının 1592 cm⁻¹'de gözlenmesi bileşiğin yapısını desteklemiştir. Ayrıca, 4,4'-diformil trifenilamin (2) bileşiğinin spektrumunda 1686 cm⁻¹'de gözlenen aldehit fonksiyonuna ait gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Bu değerlendirmeler doğrultusunda, bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 2. Algılayıcı (TFASC) molekülün ^1H NMR spektrumu, ($\text{DMSO-}d_6$)



Şekil 3. Algılayıcı (TFASC) molekülün ^{13}C NMR spektrumu, ($\text{DMSO-}d_6$)

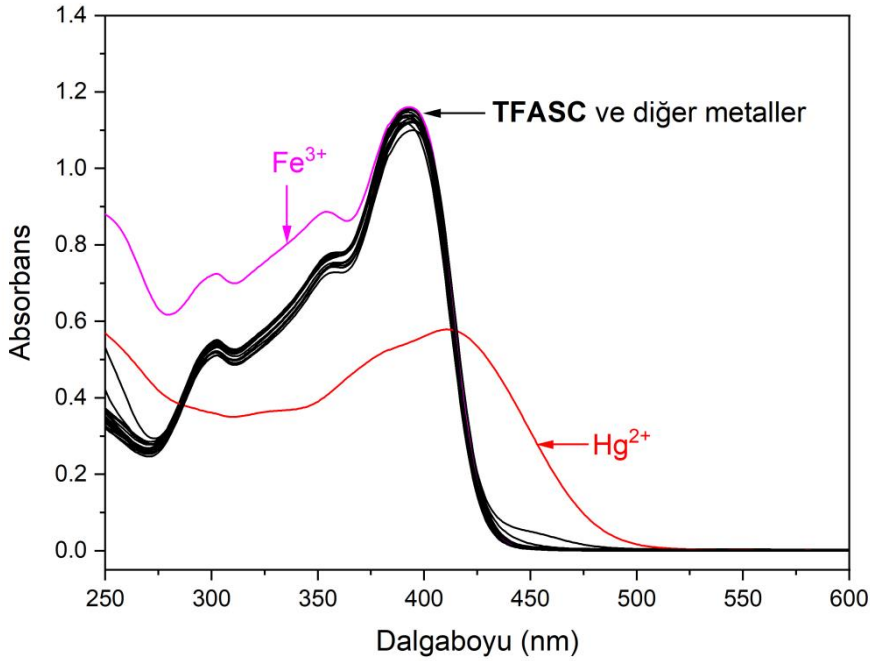


Şekil 4. Algılayıcı (TFASC) molekülün FT-IR spektrumu, (ATR, katı)

3.2. Spektrofotometrik Analizler

Bir molekülün bir analit ile etkileşmesi sonucunda molekülün fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikler tanıma proseslerinde oldukça ilgi çekmektedir (De silva ve ark.,1997; Prodi ve ark.,2000). Dolayısıyla bu çalışmada, trifenilamin bileşiğinin üstün fotofiziksel özellikleri göz önüne alınarak, belirli bir metal iyonu ile etkileşme yeteneğine sahip, oldukça basit fakat etkili bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türevi (**TFASC**) tasarlanmıştır.

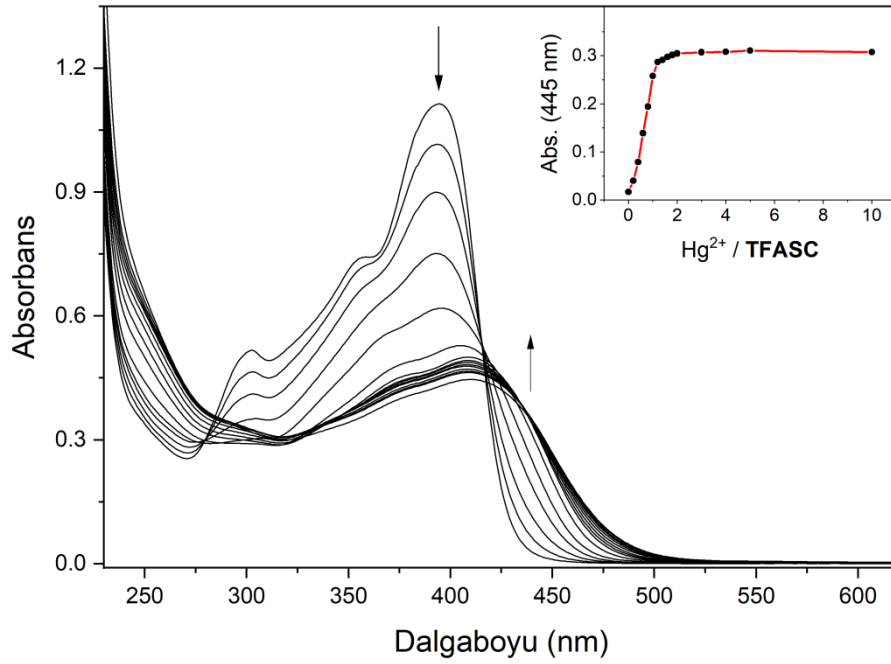
Algılayıcının metal iyon tayin yeteneği, bir dizi metal iyonuna (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} ve Pb^{2+}) karşı UV-vis spektrofotometresi aracılığıyla asetonitril/su (9/1) ortamında incelenmiştir (Şekil 5). Test edilen metal iyonları (5.0 ekivalent) algılayıcı çözeltisine ilave edilmesiyle birlikte spektral değişimler incelenmiş, Hg^{2+} iyonu haricindeki metal iyonlarının dikkate değer bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte Fe^{3+} iyonlarının az derecede girişim yaptığı görülmüştür. Dolayısıyla hazırlanan algılayıcı bileşiğin (**TFASC**) Hg^{2+} iyonu için kolorimetrik bir algılayıcı olarak kullanılabilirliği görülmektedir.



Şekil 5. Algılayıcı **TFASC** (20.0 µM) bileşiğinin oda sıcaklığında MeCN/H₂O (9/1) içerisinde 5.0 ekivalent çeşitli metal iyonlarının ilave edilmesiyle ortaya çıkan UV-vis spektrumları.

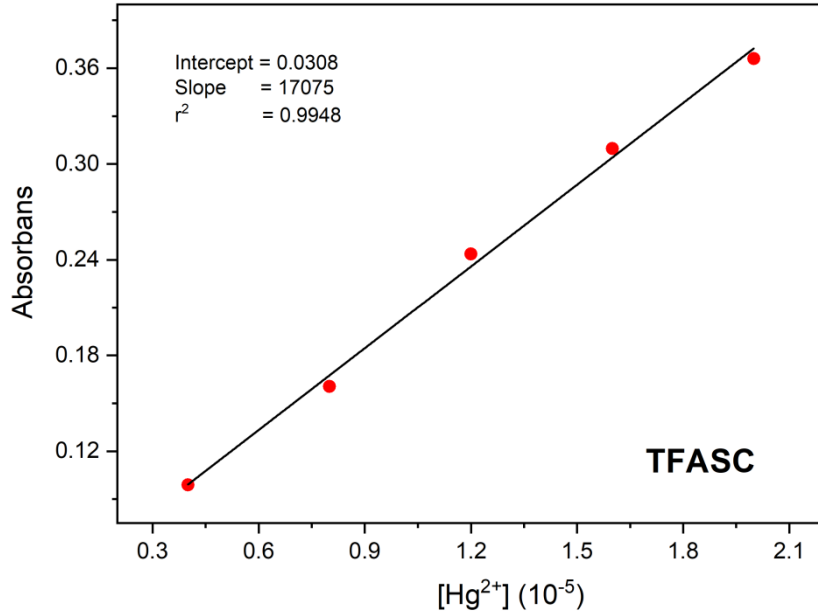
Algılayıcı **TFASC** ile Hg^{2+} arasındaki bağlanma stokiyometrisini belirlemek için, mol-oran metodu kullanıldı. Titrasyon profili **TFASC**- Hg^{2+} kompleksi için 1:1 stokiyometrik oranına işaret etmektedir (Şekil 6). Algılayıcının logaritmik kararlılık sabiti ($\log K_s$) titrasyon verilerinden faydalanılarak Harvey ve Manning metodu aracılığıyla 6.21 M^{-1} olarak hesaplanmıştır (Harvey ve

ark., 1950). Sonuçlar, diğer metal iyonlarına nazaran gözlenen seçimlilik ve hassasiyetin kükürt ve cıva atomları arasındaki yumuşak-yumuşak asit-baz uyumluluğundan kaynakladığına işaret etmektedir. Pearson'nun sert-yumuşak asit-baz teorisine göre yumuşak kükürt ve azot merkezleri yumuşak bir ağır metal olan Hg^{2+} iyonunun seçimli algılanmasında en uygun seçenektir (Pearson, 1963).



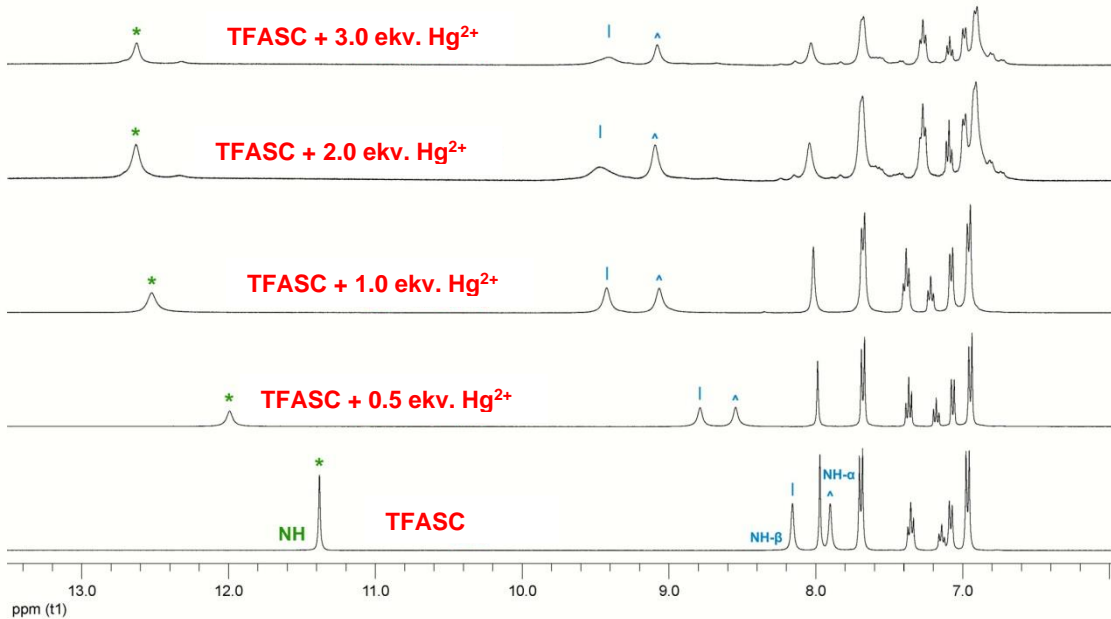
Şekil 6. Algılayıcı TFASC (20.0 μM) ile artan konsantasyonlarda Hg^{2+} (10.0 mM) iyonunun MeCN/ H_2O (9/1) içerisinde UV-vis titrasyon grafiği. İç grafik: 445 nm'deki mol-oran grafiği.

Algılayıcının dedeksiyon limiti titrasyon verilerinden yararlanılarak UV-vis metot için 1.44 μM ve floresans metot için 0.24 μM olarak hesaplanmıştır (Şekil 7). Ayrıca, Hg^{2+} iyon konsantrasyonu ve absorbans arasında lineer bir değişim olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla bu sonuçlar Hg^{2+} iyonunun tanınmasında mevcut algılayıcının oldukça hassas olduğunu göstermektedir.



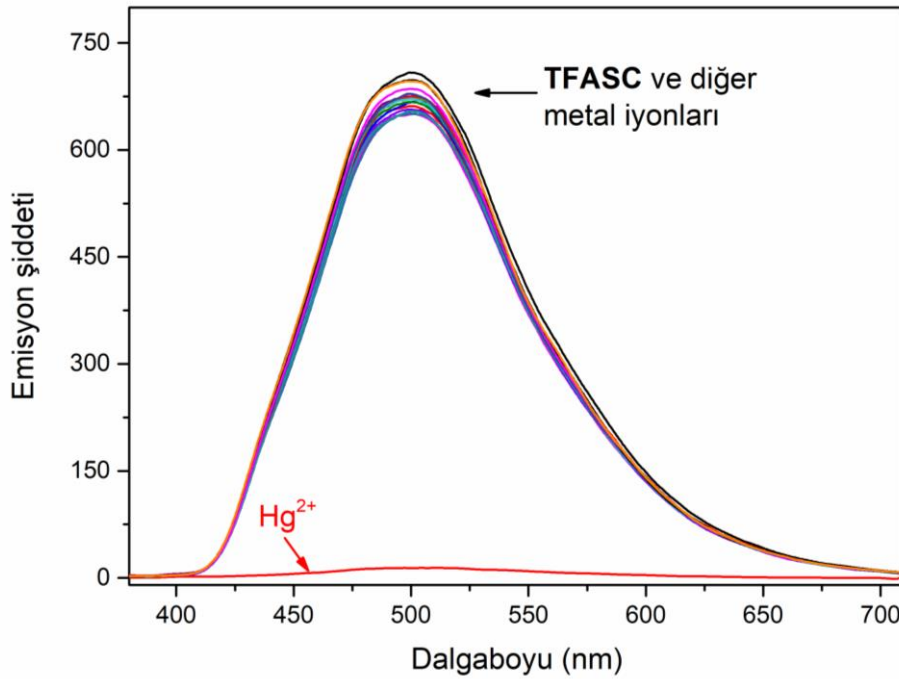
Şekil 7. Algılayıcı TFASC bileşiğinin absorbansı ile Hg^{2+} iyon konsantrasyonu arasındaki değişim.

Algılayıcı ile Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen etkileşimin detaylarını öğrenebilmek amacıyla ^1H NMR titrasyon deneyleri gerçekleştirildi (Şekil 8). Artan Hg^{2+} konsantrasyonlarında tiyüüre ve imin grubuna ait proton sinyallerinde aşağı alana doğru kaymalar gözlenmiştir. Bununla birlikte, diğer sinyallerde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum Hg^{2+} iyonunun imin grubu azot atomu ve tiyosemikarbazon birimi kükürt atomu ile koordine olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 8. Algılayıcı TFASC (0.083 M, $\text{DMSO}-d_6$) çözeltisi üzerine artan oranlarda Hg^{2+} iyonu (0.83 M) ilave edildiğinde ortaya çıkan ^1H NMR spektrum değişimi.

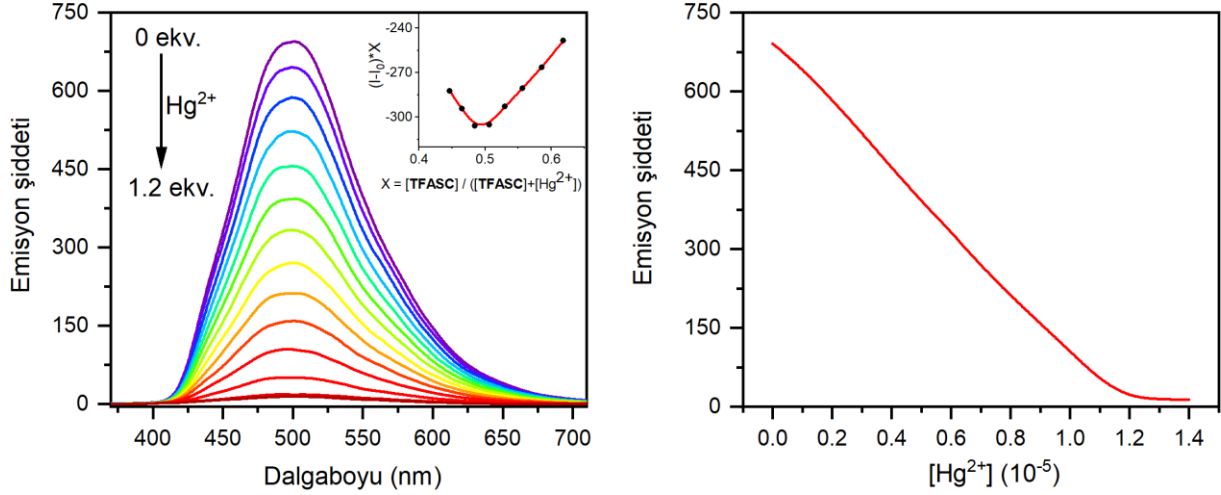
TFASC algılayıcısının çok sayıda metal iyonuna (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} ve Fe^{3+}) karşı algılama yeteneği oda sıcaklığında MeCN/H₂O (9/1) karışımı içerisinde floresans spektroskopisi ($\lambda_{ex} = 354 \text{ nm}$) ile araştırılmıştır (Şekil 9). **TFASC** 500 nm’de şiddetli bir emisyon sergilemektedir. Bununla birlikte **TFASC** çözeltisi üzerine on yedi metal iyonu ayrı ayrı ilave edildiğinde, sadece Hg^{2+} iyonunun önemli derecede spektral değişikliğe neden olduğu gözlenmiştir. Hg^{2+} iyonu tam bir emisyon söndürücü olarak görev yapmıştır. Bu sönümlenmenin sebebi, uyarılmış durumda algılayıcının elektron verici grupları tarafından metal iyon merkezine hızlı ve etkin ışımaz bir elektron transferinin gerçekleşmesidir.



Şekil 9. Algılayıcı **TFASC** (10.0 μM) ile çeşitli metal iyonları (5.0 ekivalent) MeCN/H₂O (9/1) içerisinde etkileştiğinde ortaya çıkan emisyon değişimleri.

Hg^{2+} iyonunun (1.2 ekivalent) ilavesi, 500 nm’de gözlenen şiddetli emisyonun sönümlenmesine neden olmuştur (Şekil 10a). Bu durum Hg^{2+} iyonlarının **TFASC** ile kararlı bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Bununla birlikte test edilen diğer metal iyonları **TFASC** emisyonu üzerine kayda değer bir etki yapmamıştır. Metal iyonu ile algılayıcı bileşik ile birbirine bağlandığında spin-orbital etkileşmesi veya enerji/elektron transferi aracılığıyla floresans söndürücü olarak görev yapmaktadır (H.-Q. Chen ve ark., 2009; Khatua ve ark., 2009; Turel ve ark., 2009; Varnes ve ark., 1972). Job eğrisi **TFASC** ve Hg^{2+} iyonları arasında oluşan kompleks stokiometrisinin 1:1 oranında olduğunu desteklemiştir. Algılayıcının Hg^{2+} iyonlarını algılama indeksi (I_0/I) 22.5 iken diğer metal iyonları için bu değer 1.3’den daha az bulunmuştur. Emisyon şiddeti ile Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu

arasındaki değişimin lineer olması da tayin açısından önemli bir avantaj oluşturmaktadır (Şekil 10b). Dolayısıyla elde edilen sonuçlardan **TFASC** bileşiğinin diğer metal iyonlarıyla kıyaslandığında Hg^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği görülmektedir.



Şekil 10. **TFASC** ($10.0 \mu\text{M}$) üzerine artan konsantrasyonlarında Hg^{2+} iyonu (1.0 mM) ilave edilmesiyle $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ ($9/1$) içerisinde elde edilen floresans titrasyon grafiği (a) ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 498 \text{ nm}$). İç grafik: 498 nm 'de **TFASC** ile Hg^{2+} arasındaki Job eğrisi. Emisyon şiddetinin Hg^{2+} konsantrasyonuna göre değişimi (b).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yeni sentezlenen tiyosemirkarbazon grubu içeren algılayıcı molekül Hg^{2+} iyonu için seçimli ve uygun bir kompleksleşme yapısı sergilemiştir. Algılayıcının kimyasal yapısı ve Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Dedeksiyon limiti hesaplamaları UV-vis metot ile $1.44 \mu\text{M}$ ve floresans metot için $0.24 \mu\text{M}$ seviyesine kadar Hg^{2+} iyonunun tayin edilebileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, algılayıcının Hg^{2+} iyonunu tayin etmede kayda değer bir potansiyelinin olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu yapılardan yola çıkılarak farklı uygulamalar için yeni algılayıcı moleküller elde edilebilir. Fotofiziksel özelliklerde meydana gelen değişiklikler, yeni tanıma proseslerinin tesis edilmesine ışık tutacaktır. Ligand ve metal iyon etkileşiminin gerçekleşmesi sonucunda ligandın fotofiziksel özelliklerinde ciddi değişimler olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla bu etkilerin tasarım aşamasında dikkate alınması oldukça önemlidir.

Teşekkür

Bu çalışmaya (FEN-BAP-A-170417-121) maddi destek veren Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Becker, J. S., Matusch, A., Depboylu, C., Dobrowolska, J., ve Zoriy, M. (2007). Quantitative imaging of selenium, copper, and zinc in thin sections of biological tissues (Slugs– Genus Arion) measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 79(16), 6074-6080.
- Carocci, A., Rovito, N., Sinicropi, M. S., ve Genchi, G. (2014). Mercury toxicity and neurodegenerative effects. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 1-18): Springer.
- Chen, H.-Q., Liang, A.-N., Wang, L., Liu, Y., ve Qian, B.-B. (2009). Ultrasensitive determination of Cu 2+ by synchronous fluorescence spectroscopy with functional nanoparticles. *Microchimica Acta*, 164(3-4), 453-458.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., ve Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment*, 512, 143-153.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M., ve Egwurugwu, J. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of physical sciences*, 2(5), 112-118.
- Erdemir, S., Kocyigit, O., ve Malkondu, S. (2015). Detection of Hg²⁺ ion in aqueous media by new fluorometric and colorimetric sensor based on triazole–rhodamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 309, 15-21.
- Erdemir, S., ve Malkondu, S. (2016). Design of Luminescent Materials with “turn-on/off” response for anions and cations. *Adv Magnetic Opt Mater*, 279-308.
- Erdemir, S., ve Malkondu, S. (2021). Dual-channel responsive fluorescent sensor for the logic-controlled detection and bioimaging of Zn²⁺ and Hg²⁺. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115279.
- Erdemir, S., ve Malkondu, S. (2022). A switch-on xanthene-triphenylamine based fluorescent and colorimetric sensor for the detection of ultra-trace Hg²⁺ in food samples and living cells. *Food chemistry*, 376, 131951.
- Erdemir, S., Malkondu, S., Kocyigit, O., ve Alıcı, O. (2013). A novel colorimetric and fluorescent sensor based on calix [4] arene possessing triphenylamine units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 190-196.

- Erdemir, S., Oguz, M., ve Malkondu, S. (2021). A NIR fluorescent sensor based on thiazoline-isophorone with low cytotoxicity in living cells for Hg²⁺ detection through ICT associated hydrogen bonding effect. *Analytica chimica acta*, 339353.
- Ghosh, K., ve Masanta, G. (2006). Triphenylamine-based novel PET sensors in selective recognition of dicarboxylic acids. *Tetrahedron Letters*, 47(14), 2365-2369.
- Gonzales, A., Firmino, M., Nomura, C., Rocha, F., Oliveira, P., ve Gaubeur, I. (2009). Peat as a natural solid-phase for copper preconcentration and determination in a multicommuted flow system coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Analytica chimica acta*, 636(2), 198-204.
- Güney, O., ve Cebeci, F. Ç. (2010). Molecularly imprinted fluorescent polymers as chemosensors for the detection of mercury ions in aqueous media. *Journal of applied polymer science*, 117(4), 2373-2379.
- Harvey, A. E., ve Manning, D. L. (1950). Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 72(10), 4488-4493.
- Johnson, D. (1982). Role of renal cortical sulfhydryl groups in development of mercury-induced renal toxicity. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 9(1), 119-126.
- Khaniki, G. R., Alli, I., Nowroozi, E., ve Nabizadeh, R. (2005). Mercury contamination in fish and public health aspects: a review. *Pak J Nutr*, 4(5), 276-281.
- Khatua, S., Choi, S. H., Lee, J., Huh, J. O., Do, Y., ve Churchill, D. G. (2009). Highly selective fluorescence detection of Cu²⁺ in water by chiral dimeric Zn²⁺ complexes through direct displacement. *Inorganic chemistry*, 48(5), 1799-1801.
- Kim, H. N., Ren, W. X., Kim, J. S., ve Yoon, J. (2012). Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chemical Society Reviews*, 41(8), 3210-3244.
- Lai, G., Bu, X. R., Santos, J., ve Mintz, E. A. (1997). Reinvestigation of the Vilsmeier-Haack formylation of triphenylamine. *Synlett*, 1997(11), 1275-1276.
- Liu, Y., Liang, P., ve Guo, L. (2005). Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 68(1), 25-30.
- Malkondu, S., ve Erdemir, S. (2014). A triphenylamine based multi-analyte chemosensor for Hg²⁺ and Cu²⁺ ions in MeCN/H₂O. *Tetrahedron*, 70(35), 5494-5498.
- Malkondu, S., ve Erdemir, S. (2015). A novel perylene-bisimide dye as "turn on" fluorescent sensor for Hg²⁺ ion found in DMF/H₂O. *Dyes and Pigments*, 113, 763-769.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- Qu, Y., Jin, B., Liu, Y., Wu, Y., Yang, L., Wu, J., ve Hua, J. (2013). A new triphenylamine fluorescent dye for sensing of cyanide anion in living cell. *Tetrahedron Letters*, 54(36), 4942-4944.
- Sarikaya, S., Karcioğlu, O., Ay, D., Cetin, A., Aktas, C., ve Serinken, M. (2010). Acute mercury poisoning: a case report. *BMC emergency medicine*, 10(1), 7.
- Spichiger-Keller, U. E. (2008). *Chemical sensors and biosensors for medical and biological applications*: John Wiley & Sons.
- Turel, M., Duerkop, A., Yegorova, A., Scripinets, Y., Lobnik, A., ve Samec, N. (2009). Detection of nanomolar concentrations of copper (II) with a Tb-quinoline-2-one probe using luminescence quenching or luminescence decay time. *Analytica chimica acta*, 644(1-2), 53-60.
- Unterbrunner, R., Puschenreiter, M., Sommer, P., Wieshammer, G., Tlustoš, P., Zupan, M., ve Wenzel, W. (2007). Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution*, 148(1), 107-114.
- Varnes, A. W., Dodson, R. B., ve Wehry, E. (1972). Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavines. Fluorescence quenching studies. *Journal of the American Chemical Society*, 94(3), 946-950.
- Zhu, M., Yuan, M., Liu, X., Xu, J., Lv, J., Huang, C., . . . Zhu, D. (2008). Visible near-infrared chemosensor for mercury ion. *Organic letters*, 10(7), 1481-1484.

Ultrasonik Muayene Prob Çaplarının Darbe Yankı Değerine Etkisinin Araştırılması

Emre GÖRGÜN^{1*}

Öz

Bu çalışmanın amacı ultrasonik muayene yönteminde kullanılan problemlerin kristal çapları ve frekans değerlerinin darbe yankı değeri ile ilişkisinin araştırılmasıdır. Ultrasonik muayene yöntemi tahribatsız muayene yöntemlerinden bir tanesi olarak bilinmektedir. Bu yöntem sayesinde muayenesi yapılacak malzemeye zarar vermeden malzeme içerisinde bulunan süreksizler tespit edilebilmektedir. Piezoelektrik malzemelerin ürettiği ses dalgalarının malzeme yüzeyine gönderilmesi ve tersinir olarak gelen ses dalgalarının okunması prensibi ile çalışmaktadır. İnsan kulağının duyamayacağı aralıklarda ses frekansları kullanılır, bu frekans değerleri malzemenin yapısına ve muayene edilecek ortama göre değişkenlik gösterirken genel olarak 1MHz ile 4MHz arasında değişmektedir. Çalışmamızda malzeme olarak tren tekerlekleri tercih edilmiştir. Tren tekerlekleri orta karbonlu çelik malzemeden dövme yöntemi ile üretilmektedir. İşletme sırasında dinamik zorlanmalara maruz kalan tren tekerleklerinin muayeneleri büyük önem arz etmektedir. Tren tekerlekleri üzerinde delik delme yöntemi ile 3mm çapında yapay hatalar oluşturulmuştur. Üzerinde yapay hataların bulunduğu tren tekerleklerine 3 farklı çap ve 3 farklı frekans değerlerine sahip problemler ile muayene gerçekleştirilmiştir. Problemlerin aynı baskı kuvveti ile malzeme yüzeyine temas etmesi için yaylı bir düzenek hazırlanmıştır. Toplam 6 farklı deney grubu ile 9 adet test gerçekleştirilmiş ve veri seti oluşturulmuştur. Problemlerden gelen verilen ses dalgaları db birimi olarak kaydedilmiştir. Literatürde prob seçiminde temel parametre her ne kadar problemlerin frekansı gibi görülse de farklı prob çaplarının muayene hassasiyetine etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Prob çapları ile gelen ses dalgaları arasındaki ilişkinin belirlenmesinde IBk algoritması kullanılmıştır. Bu algoritma öznelik uzayındaki en yakın eğitim örneklerine dayanarak nesnelerin sınıflandırılması prensibine dayanmaktadır. IBk algoritması kullanılarak yapılan model de prob çapı ile darbe yankı değerinin arasında %89 gibi yüksek bir oranda ilişki bulunmuştur. Bu değer prob seçiminde ana parametre olarak kabul edilmeyen prob çaplarının darbe yankı değeri ile ilişkisinin gösterilmesi açısından önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Tahribatsız Muayene, Demiryolu Tekerleği, Demiryolları, Prob

Investigation of the Effect of Ultrasonic Inspection Probe Diameters on Impact Echo Value

Abstract

The aim of this study is to investigate the relationship between the pulse echo value of the probes used in the ultrasonic examination method. Ultrasonic inspection method is known as one of the non-destructive inspection methods. Thanks to this method, discontinuities in the material can be detected without damaging the material to be examined. It works with the principle of sending the sound waves produced by piezoelectric materials to the material surface and reading the sound waves coming reversibly. As the general working principle, sound frequencies are used in the ranges that the human ear cannot hear. These frequency values vary according to the structure of the material and the environment to be examined, but generally vary between 1MHz and 4MHz. In our study, train wheels were preferred as material. Train wheels are produced from medium carbon steel material by forging method. Inspections of train wheels, which are exposed to dynamic stresses during operation, are of great importance. The method of drilling holes on the train wheels with 3mm artificial errors were created. Inspection was carried out with total probes with 3 different diameters and 3 different frequency values on the train wheels on which artificial defects were found. A spring mechanism has been prepared for the probes to contact the material surface with the same pressure force. Experimental groups and a data set was created of 9 tests were carried out with 6 different. The sound waves given from the probes were recorded as db unit. Although the frequency of the probes is seen as the basic parameter in the selection of probes in the literature, it has been observed that different probe diameters have an effect on the inspection sensitivity. IBk algorithm was used to determine the relationship between probe diameters and incoming sound waves. This algorithm is based on the principle of classifying objects based on the closest training examples in the feature space. In the model made using the IBk algorithm, a high correlation of 89% was found in the probe diameter and pulse echo value. This value is important in terms of showing the relationship between the probe diameters, which cannot be considered as the main parameter, and the pulse echo value.

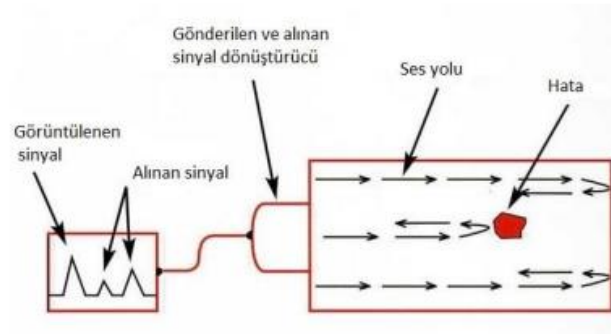
Keywords: Non-Destructive Testing, Rail, Wheel Defects, Railways, Probe

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Sivas, Ülke, emregorgun@cumhuriyet.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1971-456X>

1. Giriş

Son yıllarda demiryolu trafiğinde yaşanan yoğunluklar ve demiryolu araçlarında artan yüklerle beraber güvenlik hususları ön plana çıkmış, periyodik muayeneler büyük önem kazanmaya başlamıştır. Daha önceleri kasnak geçme sistemi şeklinde imal edilen tekerlekler günümüzde artık monoblok dövme usulü ile imal edilmiş aksa sıkı geçme yöntemi ile montajı yapılarak son halini almıştır. Monoblok tekerlek takımlarının hacimsel kusurları için ultrasonik muayene yöntemi ön plana çıkmıştır. Ultrasonik muayene yöntemi tahribatsız muayene yöntemlerinden bir tanesi olduğu için muayene sonrasında malzeme işletmeye devam edebilmektedir. Genel prensip olarak ultrasonik yöntemle muayenede insan kulağının duyamayacağı frekansta ses dalgaları metal yüzey üzerine gönderilmekte ve metal yüzeyin sınırından geri dönerek tersinir olarak çalışmaktadır. Ultrasonik muayene cihazında kullanılan ses dalgalarının frekansları malzeme türüne göre değişmekte aynı zamanda problemlerin dalga türüne (boyuna dalga, enine dalga vd.) gibi opsiyonları muayene yöntemlerine göre değişmektedir (Türker ve ark., 2007).



Şekil 1. Ultrasonik muayenede hata tespiti (Özbek ve ark., 2019).

Prensip olarak tahribatsız muayene yöntemleri hacimsel ve yüzeysel muayene olmak üzere ikiye ayrılırlar (Tomlinson ve ark., 1980). Hacimsel muayene yöntemlerinden birisi olan ultrasonik muayene yöntemine göre alternatif olarak radyasyon muayene yöntemi gösterilmektedir (Park vd., 1996). Şekil 1’ de ultrasonik probun ürettiği ses dalgasının malzeme içerisinde yayılım davranışı gösterilmiştir. Çok kristalle muayene yöntemi olan phased array yöntemi ise ultrasonik muayene yönteminin bir alternatifi değil gelişmiş bir çeşidi olduğu söylenebilir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneysel Düzeninin Hazırlanması

Ultrasonik muayene yöntemi imalat kusurlarını bulmada çok önemli bir rol oynamaktadır. Ultrasonik muayene yönteminde muayene edilecek parçanın yüzeyine ses dalgaları darbe yöntemi

ile uygulanır (Karaböce ve ark., 2016). Bu darbeler test dalgasına dönüşür ve tekrar katı sınır yüzeyinden yeniden dönerek bir gelirim oluşturur (Rose ve ark., 1975). Muayene esnasında bir ses dalgası üretici bir görüntüleme cihazı ve prob ekipman olarak kullanılmaktadır (Emerson vd., 2002). Ultrasonik muayene uygulaması sırasında ses dalgasının frekansı darbe yankısı ve problemlerin konumlandırılması için bazı nümerik formüller kullanılmaktadır .

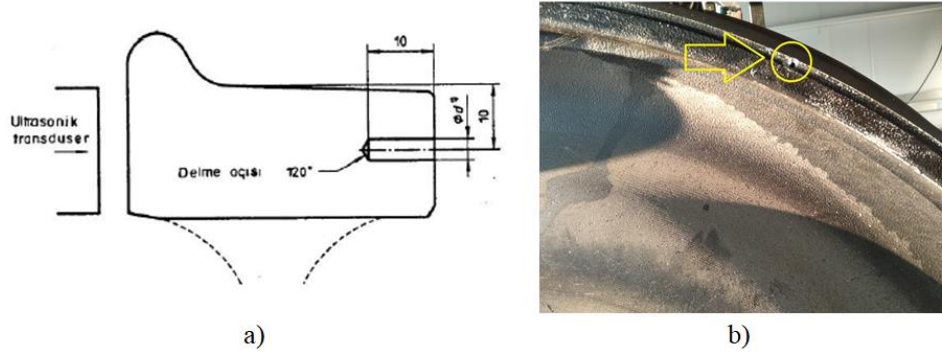
Ultrasonik hata dedektörleri el ile taşınabilir portatif cihazlar ve bilgisayara entegre sistem olmak üzere ikiye ayrılır(Bahonar ve ark., 2022). Bu çalışmada ultrasonik hata dedektörü olarak bilgisayarın ana kartına PC Express slot bağlantısı yöntemi ile bağlanan OPCARD-2.2 ultrasonik hata dedektörü modeli kullanılmıştır (Sekhar ve ark., 2021).



Şekil 2. a) OPCARD ver. 2.2 PCI Ultrasonik test kartı, b) OPCARD ver. 2.2 PCI Ultrasonic testing card bağlantı şeması.

Şekil 2' de görüldüğü üzere, bu çalışmada kullanılan OPCARD 2-2 ultrasonik hata dedektörü standart olarak tek prob ile çalışmaya uygun olup ekstra olarak multiplexer bağlanmıştır (Rhodes ve ark., 1979). Multiplexer sayesinde 16 tane ultrasonik probun sıralı olarak çalışması ve 16 kanaldan veri alınması mümkün kılan bir ekipman kullanılmıştır (Zhao ve ark., 2021). Bu çalışmada OPMUX ver 12.0 Ultrasonic Multiplexer kullanılmıştır (Vogt ve ark., 2014).

Bu deneysel çalışmada tren tekerleklerinin üzerine delik delme yoluyla yapay hatalar oluşturulmuştur ve yapay hatalara hacimsel muayene gerçekleştirilmiştir (Chaplin, 2017). Muayene yöntemi olarak konvansiyonel ultrasonik muayene yöntemi seçilmiştir (Özbek ve ark.,2019). Konvansiyonel yöntemle hataların tespit edilmesinde farklı frekans ve çap değerlerinde problemler kullanılmış ve bu problemlerin ölçüm karakteristikleri karşılaştırılmıştır (Mohseni ve ark., 2021). Demiryolu tekerleklerinin üzerine hatalar açılırken TS ISO 5948 standardı göz önüne alınmıştır. Standarda uygun şekilde 3 mm çapında yivli matkap uçları kullanılarak bir matkap yardımıyla referans hata delikleri açılmıştır. Şekil 3'te deliklerin yerleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. a) TS ISO 5948 Standardına göre kalibrasyon blokları, b) TS 9911 / ISO 5948 Standardına uygun açılmış yapay hata.

Muayene sırasında demiryolu tekerleğinin yan yüzeyine problar oturtulmuştur. Prob ve test numunesi arasında bağlantıyı sağlamak amacıyla coolant sıvısı olarak makine yağı tercih edilmiştir (Bahonar ve ark., 2022). Ultrasonik muayene yönteminde prob baskı kuvvetinin muayene hassasiyetini etkileyeceği gözönüne alınarak baskı aparatları kullanılmış ve Şekil 4’te görüldüğü üzere her probun yüzeye aynı baskı kuvveti ile temas etmesi sağlanmıştır.



Şekil 4. Probların sabit baskı uygulaması için tekerleğe konumlandırılmış prob tutucu

2.2. Kullanılan Makine Öğrenmesi Yöntemi

IBk algoritması öznitelik uzayındaki en yakın eğitim örneklerine dayanarak nesnelere sınıflandıran, en basit örüntü tanıma yöntemlerinden birisidir (Gentleman ve ark., 2008). Bu algoritma verilen “k” değeri kadar en yakın komşunun sınıfına göre sınıflandırma işlemi yapmaktadır (Caruana ve ark., 2006). IBk algoritmasında bir vektörün sınıflandırılması, sınıfı bilinen vektörler kullanılarak yapılmaktadır (Bilgin, 2017).

Model başarımının ölçülmesinde kullanılan en popüler ve basit yöntem, modele ait doğruluk oranıdır (Caruana ve ark., 2006). Doğru sınıflandırılmış örnek sayısının doğru pozitif+doğru negatif (TP +TN), toplam örnek sayısına doğru pozitif+doğru negatif+yanlış pozitif+yanlış negatife (TP+TN+FP+FN) oranıdır (Afrin ve ark., 2015). Hata oranı ise bu değer 1’e tamlayanıdır. Diğer

bir ifadeyle yanlış sınıflandırılmış örnek sayısının (FP+FN), toplam örnek sayısına (TP+TN+FP+FN) oranıdır (Nizam ve ark., 2014).

$$\text{Hata Oranı} = \frac{(FP+FN)}{(TP+FP+FN+TN)} \quad (1)$$

$$\text{Doğruluk} = \frac{(TP+TN)}{(TP+TN+FP+FN)} \quad (2)$$

Kesinlik, sınıfı 1 olarak tahmin edilmiş True Pozitif (TP) örnek sayısının, sınıfı 1 olarak tahmin edilmiş tüm örnek sayısına (TP+FP) oranıdır (Nizam ve ark., 2014).

$$\text{Kesinlik} = \frac{TP}{(TP+FP)} \quad (3)$$

Doğru sınıflandırılmış pozitif örnek (TP) sayısının, toplam pozitif örnek sayısına (TP+FN) oranıdır (Nizam ve ark., 2014).

$$\text{Duyarlılık} = \frac{TP}{(TP+FN)} \quad (4)$$

Kesinlik ve duyarlılık ölçütleri tek başına anlamlı bir karşılaştırma sonucu çıkarmamıza yeterli değildir. Her iki ölçütü beraber değerlendirmek daha doğru sonuçlar verir. Bunun için f-ölçütü (F) tanımlanmıştır. F-ölçütü, kesinlik (K) ve duyarlılığın (D) harmonik ortalamasıdır (Nizam ve ark., 2014).

$$F = \frac{2DK}{(D+K)} \quad (5)$$

Gözlemciler arası varyasyon, iki veya daha fazla bağımsız gözlemciler tarafından aynı şeyi değerlendiriyor olduğu her durumda ölçülebilir (Nizam ve ark., 2014). Kappa katsayısı -1 ile +1 arasında değişir. Tam uyum söz konusu olduğunda K=1 olur. Gözlenen uyumun şansa bağlı uyuma eşit ya da ondan büyük olması durumunda $K \geq 0$ iken, gözlenen uyumun şansa bağlı uyumundan küçük olması durumunda $K < 0$ olur. Kappa katsayısının yorumlanabilir aralığı 0 ile +1 arasında olup, negatif ($K < 0$) değerlerinin güvenilirlik açısından bir anlamı yoktur. 0.4 üzerindeki bir kappa skoru makul bir anlaşmayı ifade eder. Kappa değeri şu şekilde hesaplanır (Nizam ve ark., 2014).

$$K = \frac{(P_0 - P_c)}{(1 - P_c)} \quad (6)$$

(Po kabul edilen oran, Pc kabul edilmesi beklenen)

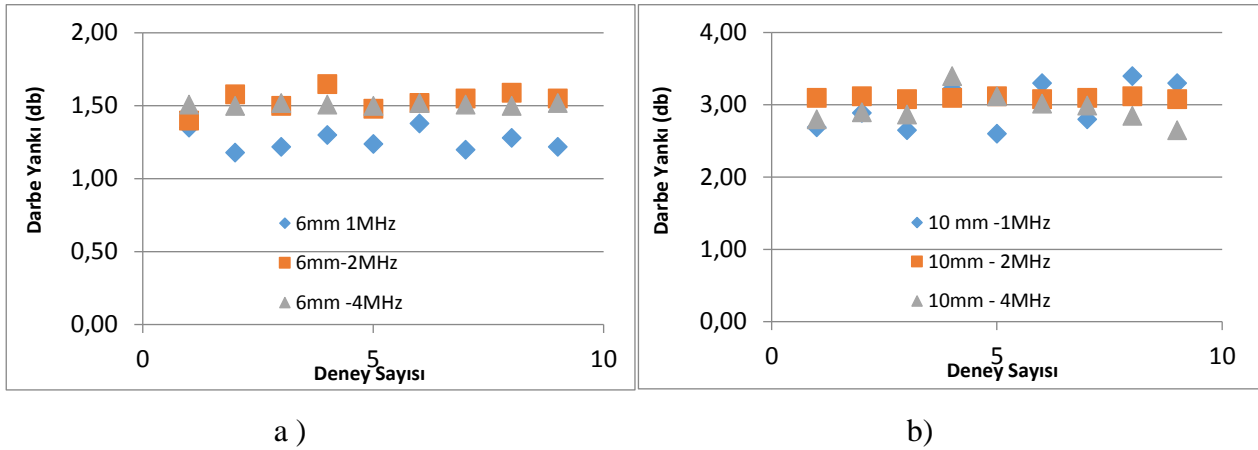
3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada 1MHz, 2 MHz ve 4 MHz olmak üzere üç farklı frekans değeri aynı zamanda 6 mm ve 10 mm olmak üzere iki farklı çap değerindeki problar kullanılmıştır. Ölçümler 6 gruba ayrılmış olup her bir değer ayrı ayrı yorumlanmıştır.

Tablo 1. Darbe yankı ölçüm sonuçları.

Frekans (MHz)	Çap (mm)	Deney1 (db)	Deney2 (db)	Deney3 (db)	Deney4 (db)	Deney5 (db)	Deney6 (db)	Deney7 (db)	Deney8 (db)	Deney9 (db)
1.00	6.00	1.35	1.18	1.22	1.30	1.24	1.38	1.20	1.28	1.22
1.00	10.00	2.69	2.89	2.65	3.22	2.60	3.30	2.80	3.40	3.30
2.00	6.00	1.40	1.58	1.50	1.65	1.48	1.52	1.55	1.59	1.55
2.00	10.00	3.10	3.12	3.08	3.10	3.12	3.08	3.10	3.12	3.08
4.00	6.00	1.51	1.50	1.52	1.51	1.50	1.52	1.51	1.50	1.52
4.00	10.00	2.80	2.90	2.87	3.40	3.12	3.02	2.99	2.85	2.65

Tablo 1’ de görüldüğü üzere prob çapının artması ile tüm frekans gruplarının darbe yankı ses şiddetinin miktarında oransal artışlar gözlemlenmiştir. Ölçüm sonucunda 1 MHz frekans ve 6 mm çap değerine sahip P1-6L prob grubunun darbe yankı şiddeti aritmetik ortalama olarak 1.26 db ölçülmüş, 1 MHz frekans ve 10 mm çap değerine sahip P1-10L prob grubunun darbe yankı şiddeti aritmetik ortalama olarak 2.98 db ölçülmüş, 2 MHz frekans ve 6 mm çap değerine sahip P2-6L prob grubunun darbe yankı şiddeti aritmetik ortalama olarak 1.54 db ölçülmüş, 2 MHz frekans ve 10 mm çap değerine sahip P2-10L prob grubunun darbe yankı şiddeti aritmetik ortalama olarak 3.10 db ölçülmüş, 4 MHz frekans ve 6 mm çap değerine sahip P4-6L prob grubunun darbe yankı şiddeti aritmetik ortalama olarak 1.51 db ölçülmüş ve son olarak 4 MHz frekans ve 10 mm çap değerine sahip P4-10L prob grubunun darbe yankı şiddeti aritmetik ortalama olarak 2.96 db ölçülmüştür. Şekil 5’de görüldüğü üzere çap artışı ve frekans artışı ile ses şiddetinde anlamlı artışlar gözlemlenmiştir. Frekans değerindeki artışlar ile darbe yankı değerleri arasındaki doğrusal artışların olması beklenirken prob kristal çaplarında darbe yankı değerleri ile anlamlı ilişkileri olduğu gözlemlenmiştir. Ultrasonik yöntemle muayene sırasında, muayene hassasiyeti bakımından darbe yankı değerinin önemi düşünüldüğünde ölçüm hassasiyetini artırmanın bir yolu olarak çap artışlarının yapılmasının faydalı olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 5. a) Prob ölçüm sonuçları(6mm) b) Prob ölçüm sonuçları(10mm).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Deneysel çalışmalardan elde edilen bulguların yorumlanması için yapılan IBk analizi sonucunda Tablo 3' te görüldüğü üzere % 89 başarı oranında bir tahmin gerçekleştirmiştir. Yapılan tahmin alınan darbe yankı değerine göre prob çapının belirlenmesi hedef alan bir modeldir (MeeraGandhi, 2010).

Ultrasonik yöntemle muayene sırasında, muayene hassasiyeti bakımından daha yüksek ses dalgalarının ölçüm hassasiyeti açısından önemi düşünüldüğünde benzer bir muayene türünde bu çalışmanın referans teşkil edebileceği düşünülmüştür. Demiryolu tekerleklerine halihazırda uygulanan bir tahribatsız muayene yöntemi olarak ultrasonik yöntemle muayenede aynı frekansa sahip problemler içerisinde büyük çaplı muayene problemlerinin verdiği sonuçların daha yüksek eko verdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 2. Darbe yankı ölçüm sonuçları.

Doğru Sınıflandırılmış Örnekler	16	% 89
Kappa Değeri	0.7778	
Ortalama Mutlak Hata	0.1302	
Karekök Ortalama Hata	0.3254	
Bağıl Mutlak Hata	% 260313	
Kök Ortalama Kare Hata	% 650843	
Toplam Örnek Sayısı	18	

IBk algoritmasında sınıf olarak darbe yankı değeri seçilmiş prob çapı ve prob frekans değerleri üzerinden darbe yankı değerlerinin tahmin modeli oluşturulmuştur (Townsend, 1971). Prob çapı ve darbe yankı değeri arasında Tablo 3'te belirtilen 6 ve 10 değerleri mm birimi olarak prob çaplarını temsil etmektedir.

Tablo 3. Darbe yankı ölçüm sonuçları.

	TP Oranı	FP Oranı	Hassasiyet	Geri Çağırma	F-Ölçüsü	MCC	ROC Bölgesi	PRC Bölgesi	Sınıf
	0.778	0.000	1.000	0.778	0.875	0.798	0.901	0.895	6
	1.000	0.222	0.818	1.000	0.900	0.798	0.901	0.838	10
W. Avg.	0.889	0.111	0.909	0.889	0.888	0.798	0.901	0.867	

Tablo 4' te gösterilen matris IBk modelinin tahmin başarısını göstermekte olup toplam 18 tahminden 16 tanesinin doğru 2 tanesinin ise yanlış olduğunu göstermektedir (Visa vd., 2011).

Tablo 4. Karışıklık Matrisi.

a	b	<-- Sınıflandırma
7	2	a=6
0	9	b=10

Ultrasonik muayenede muayene hassasiyetindeki ana unsurlardan bir tanesi gönderilen ses yankısının hangi oranda aldığıdır (Kalmegh, 2019). Ultrasonik ana ölçüm parametresi olan prob frekansı muayenenin yapısı gereği belirli sınırlar içerisinde bulunmaktadır (Bojović, 2002). Bu çalışma ultrasonik muayene hassasiyeti ile prob çapı arasında ilişki olduğunu göstermektedir. IBk algoritması ile yapılan bu çalışmada prob frekansından bağımsız olarak prob çapındaki artışların ölçüm hassasiyetine ve alınan darbe yankı değerinde önemli artışlara neden olduğunu göstermiştir. Özellikle yüksek frekanslı problemlerle yapılan ve prob frekansının artırılmasının mümkün olmadığı malzeme muayenelerinde, ölçüm hassasiyetinin artırılması için prob çapının artırılmasının olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Afrin, F., & Nahar, I. (2015). Incremental learning based intelligent job search system [PhD Thesis]. BRAC University.
- Bahonar, M., & Safizadeh, M. S. (2022). Investigation of real delamination detection in composite structure using air-coupled ultrasonic testing. *Composite Structures*, 280, 114939.
- Bilgin, M. (2017). Gerçek veri setlerinde klasik makine öğrenmesi yöntemlerinin performans analizi. *Breast*, 2(9), 683.
- Bojović, N. J. (2002). A general system theory approach to rail freight car fleet sizing. *European Journal of Operational Research*, 136(1), 136-172.
- Caruana, R., & Niculescu-Mizil, A. (2006). An empirical comparison of supervised learning algorithms. *Proceedings of the 23rd international conference on Machine learning*, 161-168.
- Chaplin, R. (2017). *Industrial Ultrasonic Inspection: Levels 1 and 2*. FriesenPress.
- Emerson, R., Pollock, D., McLean, D., & Fridley, K. (2002). Ultrasonic inspection of large bridge timbers. *Forest Products Journal*, 52(9), 88.
- Gentleman, R., & Carey, V. J. (2008). *Unsupervised machine learning. Bioconductor case studies (ss. 137-157)*. Springer.
- Kalmegh, S. (2019). Effective classification of Indian News using Lazy Classifier IB1And IBk from weka. *Journal of information and computing science*, 6, 160-168.
- Karaböce, B., Özdingiş, M., Durmuş, H. O., & Çetin, E. (2016). Portable ultrasonic wattmeter for ultrasonic prob calibration. *2016 Medical Technologies National Congress (TIPTEKNO)*, 1-4.
- MeeraGandhi, G. (2010). Machine learning approach for attack prediction and classification using supervised learning algorithms. *Int. J. Comput. Sci. Commun*, 1(2), 247-250.
- Mohseni, E., Javadi, Y., Sweeney, N. E., Lines, D., MacLeod, C. N., Vithanage, R. K., Qiu, Z., Vasilev, M., Mineo, C., & Lukacs, P. (2021). Model-assisted ultrasonic calibration using intentionally embedded defects for in-process weld inspection. *Materials & Design*, 198, 109330.
- Nizam, H., & Akın, S. S. (2014). Sosyal medyada makine öğrenmesi ile duygu analizinde dengeli ve dengesiz veri setlerinin performanslarının karşılaştırılması. *XIX. Türkiye'de İnternet Konferansı*, 1(6).
- Park, M. H., Kim, I. S., & Yoon, Y. K. (1996). Ultrasonic inspection of long steel pipes using Lamb waves. *NDT & E International*, 29(1), 13-20.
- Rhodes, J. D., & Levy, R. (1979). A generalized multiplexer theory. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 27(2), 99-111.
- Rose, J. L., & Meyer, P. A. (1975). Model for ultrasonic field analysis in solids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 57(3), 598-605.
- Sekhar, A. V., Kityk, A. V., Jedryka, J., Rakus, P., Wojciechowski, A., Reddy, A. S. S., Raju, G. N., & Veeraiah, N. (2021). Investigations on the influence CuO doping on elastic properties of Li₂SO₄-MgO-P₂O₅ glass system by means of acoustic wave propagation. *Solid State Communications*, 330, 114270.
- Tomlinson, J. R., Wagg, A. R., & Whittle, M. J. (1980). Ultrasonic inspection of austenitic welds.
- Townsend, J. T. (1971). Theoretical analysis of an alphabetic confusion matrix. *Perception & Psychophysics*, 9(1), 40-50.
- Türker, M., Ertürk, A. T., & Güven, E. A. (t.y.). *Metalik Malzemelerin Ultrasonik Yöntem ile Muayenelerinde Karşılaşılan Saçılma Kayıpları*.
- Visa, S., Ramsay, B., Ralescu, A. L., & Van Der Knaap, E. (2011). Confusion matrix-based feature selection. *MAICS*, 710, 120-127.
- Vogt, K., Fradin, F. Y., Pearson, J. E., Sebastian, T., Bader, S. D., Hillebrands, B., Hoffmann, A., & Schultheiss, H. (2014). Realization of a spin-wave multiplexer. *Nature communications*, 5(1), 1-5.
- Zhao, K.-R., Wang, L., Liu, P.-F., Hang, X.-M., Wang, H.-Y., Ye, S.-Y., Liu, Z.-J., & Liang, G.-X. (2021). A signal-switchable electrochemiluminescence biosensor based on the integration of spherical nucleic acid and CRISPR/Cas12a for multiplex detection of HIV/HPV DNAs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 346, 130485.

Antioxidative Responses of Sage to PEG-induced Drought Stress

Özlem ARSLAN^{1*}

Abstract

The current study was conducted to find out the effect of two polyethylene glycol (PEG) induced drought treatments (-0.4 and -0.8 MPa) on sage (*Salvia officinalis* L.). Twenty five-day old cuttings were exposed to drought treatments for seven days. Membrane damage and water loss were gradually increased with the severity of drought. While reductions in membrane integrity and water content showed that sage was affected by drought, even increased flavonoid and antioxidant enzyme activities could not alleviate this effect. H₂O₂ content of leaves increased with decreasing water potential conditions, indication an oxidative stress caused by drought. Elevated levels of SOD and POD activities indicated that the enzymes were involved in scavenging of H₂O₂. Sage was successfully increased the tolerance to withstand to drought.

Keywords: Antioxidant enzymes, *Salvia officinalis* L., Water deficit.

Adaçayının PEG ile İndüklenen Kuraklık Stresine Antioksidatif Yanıtları

Öz

Bu çalışma, polietilen glikol (PEG) ile indüklenen iki kuraklık uygulamasının (-0.4 ve -0.8 MPa) adaçayı (*Salvia officinalis* L.) bitkisi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Yirmi beş günlük çelikler yedi gün boyunca kuraklık uygulamalarına maruz bırakılmıştır. Zar hasarı ve su kaybı, kuraklığın şiddeti ile kademeli olarak artmıştır. Zar bütünlüğündeki ve su içeriğindeki azalmalar adaçayının kuraklıktan etkilendiğini gösterirken, artan flavonoid ve antioksidan enzim aktiviteleri bile bu etkiyi azaltamamıştır. Su potansiyeli koşullarının azalmasıyla yaprakların H₂O₂ içeriğinin artması, kuraklığın neden olduğu oksidatif stresin göstergesidir. Yüksek seviyelerdeki SOD ve POD aktiviteleri, enzimlerin H₂O₂'nin uzaklaştırılmasında rol oynadığını göstermiştir. Adaçayı, kuraklığa dayanma toleransını başarıyla artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antioksidant enzimler, *Salvia officinalis* L., Su kıtlığı.

¹ Giresun University, Food Processing Department, Giresun, Turkey, ozlem.turan@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-7574-4811>

1. Introduction

Abiotic stresses as salinity, heat, drought, chilling and freezing affect adversely the several physiological processes and growth of plants (Basu et al., 2010). Global climate changes often threaten the availability of water in the world, and this causes plants to be exposed to drought stress. The plant's responses to drought stress are highly complex process which includes multiple mechanisms on different severity levels (Basal et al., 2020). Exposure to water deficit induces various biochemical and physiological changes in photosynthesis, transpiration, ion and nutrient uptake, photosynthetic pigment contents, and membrane transport and permeability (Çiçek et al., 2015; Kaya et al., 2016; Arslan et al., 2020; Pekcan et al., 2021). The plant's survival from drought depends on their ability to sense stimuli and initiate various biochemical and physiological changes (Basu et al., 2010). The primary response to drought is an alteration in photosynthesis that includes the stomatal closure and reduction the activity of photosynthetic enzymes and as well as reduction of ATP synthesis (Çulha Erdal et al., 2021). Moreover, drought triggers oxidative stress by causing the synthesis of reactive oxygen species (ROS) to exceed the detoxification capacity of the plant. Excess levels of ROS such as hydroxyl radical (OH^{\bullet}), superoxide radical ($\text{O}_2^{\bullet-}$), and hydrogen peroxide (H_2O_2) production lead to oxidative injury in cells, with consequent photoinhibition, damage of structures of cell, premature senescence and growth reduction of plants (Hajjhashemi and Sofo, 2018). In plant cells, a highly efficient antioxidant defense system exists for ROS detoxification as non-enzymatic antioxidants, such as glutathione, ascorbate and flavonoids, and antioxidant enzymes, such as superoxide dismutase (SOD), peroxidase (POD), ascorbate peroxidase (APX) and catalase (CAT). The SOD produces the conversion of $\text{O}_2^{\bullet-}$ to H_2O_2 and O_2 ; H_2O_2 is then cleared by POD, CAT and APX.

Sage (*Salvia officinalis* L.) is an aromatic perennial subshrub native to the Mediterranean region and belongs to the Lamiaceae family. It is a popular herb which has been used in various food preparations since ancient times. Moreover, dried leaves are used as food flavoring as well as raw materials in medicine, perfumery and food industry (Bettaieb et al., 2009). *Salvia officinalis* L. has been the subject of studies mostly focusing on secondary metabolites, essential oils, fatty acids and phenolic compounds and abiotic stress responses of these metabolites in the literature (Lu and Foo et al., 2001; Hendawy and Khalid, 2005; Bettaieb et al., 2009; Taarit et al., 2010; Soltanbeigi et al., 2021). However, there are few reports regarding the responses of enzymatic antioxidative pathway of sage leaves to drought stress. Due to the complexity of drought stress metabolism and adaptation mechanisms, it is necessary to improve our current knowledge with each changing conditions and plants. Therefore, the aim of this study was to clarify the drought stress responses induced by different polyethylene glycol (PEG) concentrations in sage plant on oxidative damage and the effects of the

antioxidant defense system involved in the tolerance mechanism. The enhancement of H₂O₂, membrane damage, changes in the amount of flavonoids and water loss, and the enzymatic antioxidant activities such as SOD, POD and CAT, were compared in sage leaves exposed to two different (-0.4 MPa and -0.8 MPa) PEG treatments.

2. Materials and Methods

2.1. Plant materials and treatments

Salvia officinalis L. plants were propagated by cutting mother plants obtained from a plant nursery. Stems (10 cm) that contain 2 nodes and 4 opposite leaves were cultivated in 1 L pods filled with distilled water until adventive roots emerged for 15 days in a growth cabin at $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 5\%$ humidness, 16 h photoperiod and $250 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ light intensity. The rooted cuttings continued to grow in half strength Hoagland's solution for 10 days (Hoagland and Arnon, 1950). At the 25th day of the growth, cuttings were transferred to sterile hydroponic cultures for drought treatments, containing two different PEG-6000 concentrations (-0.4 MPa and -0.8 MPa) for 7 days. Control plants were continued to grow at half strength Hoagland's solution. The control and drought treatment solutions are renewed every 2 days.

2.2. Relative leakage ratio (RLR), relative water content (RWC), flavonoid content and H₂O₂ content

Leaf discs (R=0.5 cm) in distilled water were measured at 280 nm for 24 hours before and after incubation in liquid nitrogen for 20 minutes (Redmann et al., 1986). RLR was calculated according to the formula (A_{280}/A_{280}). The water content of the leaves was calculated and evaluated as a percentage of RWC with the formula:

$$\text{RWC (\%)} = [(\text{FW} - \text{DW})/(\text{SW} - \text{DW})] \times 100 \quad (1)$$

FW, DW and SW are referred as the fresh weight, dry weight and water-saturated weight, respectively (Farrant, 2000). The flavonoid content of sage was done by the method of Mirecki and Teramura (1984), was estimated from the absorbance at 300 nm of acidified methanol leaf extracts and calculated as the percentage of corresponding controls (C). The content of H₂O₂ was made according to Esterbauer and Cheeseman (1990) and calculated using the standard curve.

2.3. Antioxidant enzyme activities

Leaves from each application were weighed 0.5 g to determine enzyme activities. It was triturated with liquid nitrogen and kept in the specific buffer for each different enzyme extraction studied. The protein concentrations of each extract were found (Bradford, 1976). The powdered sample was homogenized in Tris–HCl buffer (9 mM and pH 6.8) and glycerol (13.6 %). SOD (EC 1.15.1.1) activity was tested using the method of Beyer and Fridovich (1987). One SOD unit is expressed as the enzyme quantity that causes a 50% reduction in NBT reduction inhibited by SOD. POD (EC 1.11.1.7) activity was determined as guaiacol oxidation ($\epsilon = 26.6 \text{ mM cm}^{-1}$) with H_2O_2 at 470 nm (Pütter, 1974). One unit of peroxidase activity was described as nmol H_2O_2 dissociated per min per mg of protein. CAT (EC 1.11.1.6) activity was calculated by the decay of H_2O_2 measured at 240 nm (Chance and Maehly, 1955). CAT activity [$\text{nmol H}_2\text{O}_2 \text{ mg}^{-1} (\text{protein}) \text{ min}^{-1}$] was assessed from the reaction's beginning rate applying the extinction coefficient (ϵ) of H_2O_2 ($\epsilon = 40 \text{ mM cm}^{-1}$ at 240 nm).

2.4. Statistical analysis

The experiment was performed in randomized design with three replicates for each application. ANOVA and the least significant difference (LSD) ($P < 0.05$) were used to analyze the differences in variables between applications. All the analyses were conducted by the SPSS v. 20.0, Inc, Chicago, IL, USA.

3. Findings and Discussion

Osmotic pressure of the soil solution increases with increasing severity of drought stress often leads to dehydration of cell, wilting of plant and sometimes death (Farooq et al., 2009). The PEG is a non-penetrable and non-toxic osmotic agent that reduces water potential in medium which accurately mimics drought. PEG leads to blockage of water entry and movement pathways, decreased water absorption and drying of the plant (Lawlor, 2010). Therefore, PEG-6000 has been used to promote drought and maintain uniform water potential over an experimental period in laboratory conditions. (Basu et al., 2010). A plant's water status is highly sensitive to water-deficient conditions and determines the plant's responses to stress (Zhang et al., 2018). The primary adverse effect of water deficit is a reduction in water content of plant, accompanied by alterations in molecular, physiological and morphological processes (Hajhashemi and Sofo, 2018). Relative water contents (RWC) of leaves of sage significantly decreased with the reduction of PEG induced water potential, showing that PEG

treatments effectively caused drought stress on *Salvia officinalis* L. (Table 1). Drought treatments caused 15%, and 31% reduction of RWC by exposing -0.4 and -0.8 MPa PEG water potential, according to the control respectively. The difference between two different PEG treatments was 19%. The similar negative effect of PEG induced drought on *Stevia rebaudiana* was determined (Hajihashemi and Sofo, 2018). PEG induced drought treatments led to a dramatic increase of RLR that indicates electrolyte leakage from leaf cells of sage for all treatments, especially at -0.8 MPa with 4.2-fold compared to control (Table 1). Excessive ROS production due to drought stress can inhibit plant metabolism and growth. Overproductions of free radicals cause damage to membrane system (Zhang et al., 2018). The gradual increase of RLR results in decreasing water potentials indicated disrupted membrane integrity of sage leaves. Flavonoids, which are plant secondary metabolites, act as antioxidants because of their free radical suppressive activity (Farghaly et al., 2021). Increased content of flavonoid was more pronounced at the severest drought treatment (-0.8 MPa) which was 2.1-fold of control (Table 1).

Table 1. Relative Leakage Ratio (RLR), Relative Water Content (RWC) and Flavonoid content of sage leaves exposed to -0.4 MPa and -0.8 MPa PEG treatment. C represents 32 day old control plants. Means \pm SEs, 3 (for RLR) or n= 6 (for RWC). Different letters indicate significant difference at $P < 0.05$ according to LSD 5%.

Treatments	Parameters		
	RLR	RWC	Flavonoid
C	0.009 \pm 0 ^a	75 \pm 0.3 ^a	100
-0.4 MPa	0.016 \pm 0 ^b	64 \pm 0.4 ^b	134
-0.8 MPa	0.038 \pm 0 ^c	52 \pm 0.5 ^c	208
LSD 5%	0.002	2	

Oxidative stress appears as a consequence of unbalanced ROS production in response to environmental stresses such as water deficit (Hajihashemi and Sofo, 2018). H₂O₂ contents of drought treated sage leaves were increased with increasing severity of stress (43 and 100% at -0.4 and -0.8 MPa, respectively) (Figure 1A). H₂O₂, is one of the toxic ROS and increased amount of H₂O₂ determined under drought in several species causes membrane damage (Basu et al., 2010). Likewise, the present study H₂O₂ and RLR results showed that increased contents of these parameters had a correlation between them. H₂O₂ also functions as an intracellular signal by stimulating or deactivating some antioxidant enzymes such as SOD, POD and CAT (Basu et al., 2010). Under both -0.4 and -0.8 MPa stress conditions, SOD activity of sage leaves dramatically increased that increase was 6- and 9.5-fold of control, respectively (Figure 1B). Increasing SOD activity with decreasing water potential might have contributed to the increase in the amount of H₂O₂. Because, SOD is responsible for catalyzing the dismutation of superoxide ion (O₂⁻) to hydrogen peroxide and molecular oxygen (O₂) during oxidative metabolism (Turan and Ekmekçi, 2011). POD which scavenges H₂O₂ to H₂O,

exhibited statistically significant increase in both -0.4 and -0.8 MPa treatments (Figure 1C). The amount of the increased activity was approximately 4-fold of control at -0.4 MPa, while at severest stress treatment POD activity increased 2.8-fold of control. Higher activity of POD was determined in moderate drought treatment (-0.4 MPa). CAT, the other H_2O_2 scavenge antioxidant enzyme, decreased with PEG treatments (Figure 1D). The decreased values of CAT activity were not statistically significant at -0.4 MPa PEG water potential treatment, while -0.8 MPa treatment resulted in 19% reduction of activity of CAT in sage leaves. Changes in the activities of antioxidant enzymes play an important role in drought stress tolerance.

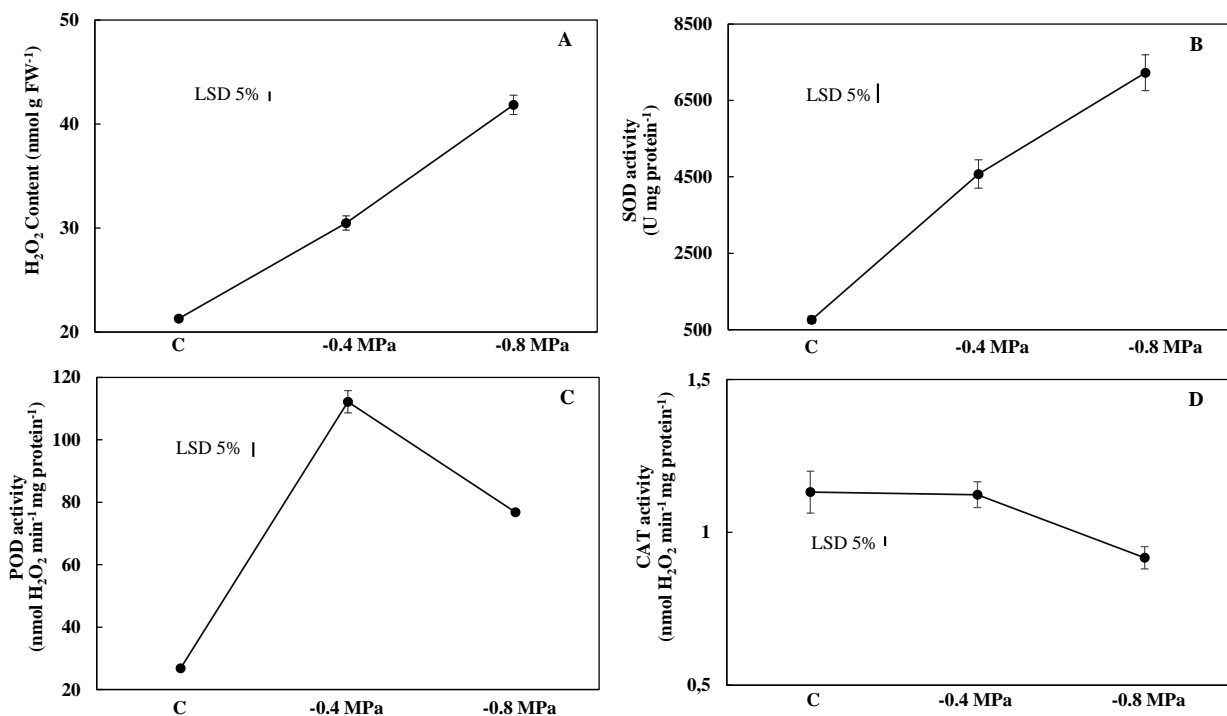


Figure 1. H_2O_2 content (A) and Antioxidant enzyme activities of sage exposed to different PEG induced drought: B, superoxide dismutase SOD, C peroxidase POD, D catalase CAT. C represents 32 day old control plants. The error bars represent the standard error (\pm SE) for three replicates.

4. Conclusions and Recommendations

In conclusion, the current study showed that the applied PEG treatments of sage lead deteriorating effect on physiological mechanisms of sage. Decreased water potential values may be an indication that treated drought stress triggers defense mechanisms and thus tolerance mechanisms in the sage. Accordingly, the correlation of increased H_2O_2 with RLR, the indicator of membrane damage, indicates an increase in ROS production. Even though there is an increase in antioxidant enzyme activities and flavonoid, sage leaves which were subjected to drought could not eliminate ROS. While high SOD and POD activities were a result of functional antioxidative defense mechanism, decreased activity of CAT indicated that it was not effective in this defense mechanism.

Increased flavonoid content and SOD and POD activity may play a role in withstanding the damaging effects of drought on sage. As discussed in this study, a more detailed comparison of physiological responses in future studies may be useful to elucidate the mechanism of drought stress tolerance of sage in the future.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Arslan Ö., Nalçaiyi Balkan, A.S., Çulha Erdal, Ş., Pekcan V., Kaya, Y., Çiçek N., and Ekmekçi, Y. (2020). Analysis of drought response of sunflower inbred lines by chlorophyll a fluorescence induction kinetics. *Photosynthetica*, 58, 163-172.
- Basal, O., Szabó, A., and Veres, S. (2020). Physiology of soybean as affected by PEG-induced drought stress. *Current Plant Biology*, 22, 100135.
- Basu, S., Roychoudhury, A., Saha, P. P., and Sengupta, D. N. (2010). Differential antioxidative responses of indica rice cultivars to drought stress. *Plant Growth Regulation*, 60, 51-59.
- Bettaieb, I., Zakhama, N., Wannes, W. A., Kchouk, M. E., and Marzouk, B. (2009). Water deficit effects on *Salvia officinalis* fatty acids and essential oils composition. *Scientia Horticulturae*, 120, 271-275.
- Beyer, W. F. and Fridovich, I. (1987). Assaying for superoxide dismutase activity: some large consequences of minor changes in conditions. *Analytical Biochemistry*, 161, 559-566.
- Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.
- Chance, B. and Maehly, A. C. (1955). Assay of catalases and peroxidases. *Methods in Enzymology*, 2, 764-817.
- Çiçek N., Arslan Ö., Çulha-Erdal Ş., Eyidoğan, F., and Ekmekçi, Y. (2015). Are the photosynthetic performance indexes and the drought factor index satisfactory selection criterion for stress?. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24, 4190-4198.
- Çulha Erdal, Ş., Eyidoğan, F., and Ekmekçi, Y. (2021). Comparative physiological and proteomic analysis of cultivated and wild safflower response to drought stress and re-watering. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 27, 281-295.
- Esterbauer, H. and Cheeseman, K.H. (1990). Determination of aldehydic lipid peroxidation products: malonaldehyde and 4-hydroxynonenal. *Methods in Enzymology*, 186, 407-431.
- Farghaly, F.A., Salam, H. K. H., Hamada, A. M. and Radi, A. A. (2021). The role of benzoic acid, gallic acid and salicylic acid in protecting tomato callus cells from excessive boron stress. *Scientia Horticulturae*, 278, 109867.
- Farooq, M., Wahid, A., Fujita, D. and Basra, S. M. A. (2009). Plant drought stress: effects, mechanisms and management. *Agronomy of Sustainable Development*, 29, 185-212.
- Farrant, J. M. (2000). A comparison of mechanisms of desiccation tolerance among three angiosperm resurrection plant species. *Plant Ecology*, 151, 29-39.
- Hajihashemi, S. and Sofo, A. (2018). The effect of polyethylene glycol-induced drought stress on photosynthesis, carbohydrates and cell membrane in *Stevia rebaudiana* grown in greenhouse. *Acta Physiologiae Plantarum*, 40, 142. <https://doi.org/10.1007/s11738-018-2722-8>
- Hendawy, S. F. and Khalid, Kh. A. (2005). Response of sage (*Salvia officinalis* L.) plants to zinc application under different salinity levels. *Journal of Applied Sciences Research*, 1, 147-155.
- Hoagland, D. R. and Arnon, D. I. (1950). The water culture method for growing plants without soil. *California Agricultural Experiment Station*, 347, 1-39.

- Kaya, Y., Nalçaiyi Balkan, A. S., Erdal Culha, Ş., Arslan, Ö., Çiçek, N., Pekcan, V., Yılmaz, M. İ., Evcı, G., and Ekmekçi, Y. (2016). Evaluation of male inbred lines of sunflower (*Helianthus annuus* L.) for resistance to drought via chlorophyll fluorescence. *Turkish Journal of Field Crops*, 21(2), 162-17.
- Lawlor, D. W. (2010). Absorption of polyethylene glycols by plants and their effects on plant growth. *New Phytologist*, 69, 501-513.
- Lu, Y. and Foo, L. Y. (2001). Antioxidant activities of polyphenols from sage (*Salvia officinalis*). *Food Chemistry*, 75, 197-202.
- Mirecki, R. M. and Teramura, A. H. (1984). Effects of ultraviolet-B irradiance on soybean V, The dependence of plant sensitivity on the photosynthetic photon flux density during and after leaf expansion. *Plant Physiology*, 74, 475-480.
- Pekcan, V., Yılmaz, M. İ., Evcı, G., Cil, A. N., Sahin, V., Gunduz, O., Koc, H., and Kaya, Y. (2021). Oil content determination on sunflower seeds in drought conditions. *Journal of Food Processing and Preservation*, e15481. doi: 10.1111/jfpp.15481
- Pütter, J. (1974). Peroxidases, in: Bergmeyer HU (ed.). *Methods of Enzymatic Analysis*, Vol. II, Academic Press, New York, pp 685– 690
- Redmann, R. E., Haraldson, J. and Gusta, L. V. (1986). Leakage of UV-absorbing substances as a measure of salt injury in leaf tissue of woody species. *Physiologia Plantarum*, 67, 87-91.
- Soltanbeigi, A., Yıldız, M., Dıraman, H., Terzi H., Sakartepe, E. and Yıldız, E. (2021). Growth responses and essential oil profile of *Salvia officinalis* L. Influenced by water deficit and various nutrient sources in the greenhouse. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28, 7327-7335.
- Taarit, M. B., Msaada, K., Hosni, K., and Marzouk, B. (2010). Changes in fatty acid and essential oil of sage (*Salvia officinalis* L.) leaves under NaCl stress. *Food Chemistry*, 119, 951-956.
- Turan, Ö. and Ekmekçi, Y., (2011). Activities of photosystem II and antioxidant enzymes in chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars exposed to chilling temperatures. *Acta Physiologiae Plantarum*, 33, 67-78.
- Zhang, C., Shi, S., Wang, B. and Zhao, J. (2018). Physiological and biochemical changes in different drought-tolerant alfalfa (*Medicago sativa* L.) varieties under PEG-induced drought stress. *Acta Physiologiae Plantarum*, 40, 25.

Farklı Metal/n-Si Kontakların Sayısal Olarak Modellenmesi ve Simülasyonu

Osman KAHVECİ^{1*}, Mehmet Fatih KAYA²

Öz

Bu çalışmada, Al, Mo, Cu ve Ag metalleri ile n-tipi Si yarıiletkeni kullanılarak farklı metal/yarıiletken kontak yapısı modellenmiştir. Kontakların 0-0.25 V aralığında ileri beslem yarı logaritmik akım-gerilim karakteristiği termiyonik emisyon teorisi kullanılarak elde edilmiştir. Kontak modellerin metalin iş fonksiyonuna bağlı olarak engel yükseklikleri ve idealite faktörleri hesaplanmıştır. En düşük engel yüksekliği 0.64 eV olarak Al/n-Si model kontak için, en büyük engel yüksekliği ise 0.82 eV olarak Ag/n-Si model kontak için hesaplanmıştır. Kontak modelleri ayrı hacimsel hücrelere bölünerek bir ağ oluşturma işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece akım iletimi sırasında, kontak geometrisi boyunca, yüzeyin elektron konsantrasyonu, hol konsantrasyonu ve elektriksel potansiyel değişimleri modellenerek farklı parametrelerin etkileri simule edilerek kontak üzerindeki değişimleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sayısal modelleme, Schottky Engel Yüksekliği, Akım-gerilim karakteristiği, COMSOL.

Numerical Modeling and Simulation of Various Metal/n-Si Contacts

Abstract

In this study, various metal/semiconductor contact structures were simulated using Al, Mo, Cu and Ag metals and n-type Si semiconductor. The semi-logarithmic forward current-voltage characteristics of the contacts were obtained using thermionic emission theory between 0 to 0.25 V range. The barrier heights and ideality factors of the contact models were calculated depending on the work function of the metal. Lowest obstacle height is calculated in Al/n-Si contact model as 0.64 eV and the highest obstacle height is calculated in Ag/n-Si contact model as 0.82 eV. A meshing process was performed by dividing the contact models into separate volumetric cells. Thus, during the current conduction, the electron concentration of the surface, the hole concentration and the electrical potential changes along the contact geometry were simulated and the effects of different parameters were also examined by simulation of Schottky contact.

Keywords: Numerical Modelling, Schottky Barrier Height, Current–Voltage Characteristic, COMSOL.

¹Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kayseri, Türkiye, kahveci@erciyes.edu.tr

²Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Isı Tekniği Anabilim Dalı, Kayseri, Türkiye, kayamehmetfatih@erciyes.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-5053-0577>

²<https://orcid.org/0000-0002-2444-0583>

1. Giriş

Schottky diyotlar diğer nokta kontak yapılarla kıyaslandığında yüksek güç kapasitesi, düşük gürültü ile çalışma ve daha düşük seri direnç gibi özellikleri ile daha kullanışlı bir yapıya sahiptir (Rhoderick & Williams). Metal-yarıiletken kontaklar hakkındaki ilk bilimsel ilerlemeler Braun (1874)'un (Braun, 1874) ilk çalışmasına kadar uzanır. Bu araştırmacı, bakır ve demir sülfat gibi yarıiletkenler ile metal kontaklar arasında elektriksel iletimin asimetrik tabiatını ortaya çıkarmıştır. Doğrultma mekanizması anlaşılmasına rağmen, metal noktalar ve metalik sülfatlar arasındaki kontaklar radyo ile ilgili ilk deneylerde detektör olarak yaygın şekilde kullanılmıştır (Rhoderick & Williams). Bu yüzden yarıiletken teknolojiler haberleşme ve iletişim alanında çok önemli bir yere sahiptirler.

Yüksek vakum sisteminde metallerin buharlaştırılması gibi teknolojilerin geliştirilmesiyle 1950 ve 1960'lı yıllarda yoğun bir çalışma ile başlatılan nokta kontaklardan, çok daha kararlı ve seri üretime uygun kontaklar oluşturulmuştur. Metal-yarıiletken diyot elde edilmesi, bunların üretimlerinin kolay olmayışı ve aynı zamanda da mekanik olarak emniyetli olmamasından dolayı bu yarıiletkenler 1950'lerde p-n eklemi ile yer değiştirmiştir. Daha sonralarda ise yarıiletken ve vakum teknolojisinin gelişmesi kontakları emniyetli hale getirmiştir. Bu gelişmelerle birlikte, yarıiletken teknolojisinde kontaklar önemli bir yere sahip olmuş ve konu ile ilgili araştırmalar da çeşitlenmiştir. Özellikle, Schottky engellerine dayalı kontaklar mikro elektronikte zamanla artan bir şekilde kullanılmıştır (Neamen; Rhoderick & Williams).

Kontakların akım iletimi mekanizmasını doğru bir şekilde tanımlamak ve çalışma koşullarını belirlemek için kontakların engel yüksekliği (Φ_b) iyi bilinmelidir. Schottky ve Mott engel yüksekliğini hesaplamak için bir model önermiştir (Mott, 1938; Rhoderick & Williams; Schottky, Stormer, & Waibel, 1931). Schottky-Mott kuralına (Rhoderick & Williams) göre, ideal şartlarda, engel yüksekliğini etkileyen faktörler yarıiletkenin elektron ilgisi (χ_s) ve metalin iş fonksiyonudur (ϕ_m) ve basitçe Eş.1'deki gibi ifade edilebilir:

$$\Phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (1)$$

Farklı yarıiletken alt taşlar kullanılarak, farklı metallerle yapılan metal-yarıiletken kontakların engel yüksekliği birçok çalışmada araştırılmıştır (Abdullah Akkaya, 2021; Ayyıldız et al., 1996; Kahveci, Akkaya, Ayyıldız, & Türüt, 2017; Keskin, Akkaya, Ayyıldız, Uygun Öksüz, & Özbay Karakuş, 2019; Tung, 2014) . Metal-yarıiletken kontakların engel yüksekliği birçok çalışmada araştırılmıştır (Abdullah Akkaya, 2021; Ayyıldız et al., 1996; Kahveci et al., 2017; Keskin et al., 2019; Tung, 2014). Farklı metaller ile yarıiletkenlerin oluşturacağı kontakların engel yüksekliği

üzerinde oldukça önemli bir etkisi vardır. Hatta metal ve yarıiletken birleştiğinde oluşan ara yüz bileşiminin engel yüksekliği üzerinde etkisi ara yüzey yapısından daha etkili olduğu bildirilmektedir (Aboelfotoh, 1987). Belirli bir amaca hizmet edecek diyotların üretimi sırasında diyot parametrelerinin belirlenmesi için farklı iş fonksiyonlarına sahip metallerin veya yarıiletkenlerin kullanılması genellikle yeterlidir (Abdullah Akkaya, 2021; Myburg, Auret, Meyer, Louw, & Van Staden, 1998). İş fonksiyonu, malzeme yüzeylerinin en temel özelliklerinden biridir ve metal-yarıiletken kontakların elektriksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Ishii, Matsumura, Sakai, & Sakata, 2001). Dolayısıyla farklı iş fonksiyonlarına sahip metal kontaklar, yarıiletken aygıtların elektriksel parametrelerini doğrudan etkileyecektir. Metal yarıiletken kontak üretimi yüksek vakum altında, oldukça titiz çalışma koşullarında gerçekleştirilmesi gereken deneysel bir süreçtir. Kontak üretimini simüle etmek, deneme yapılacak kontakların üretim öncesinde bazı özelliklerini görebilmeye imkân sağlayacaktır. Ayrıca kontakların sayısal modellenmesi zaman ve maddi açıdan da tasarruf sağlayacaktır. Modellemede kullanılan yarıiletken malzeme Si kristalidir. Si, hem mikro hem de optoelektronik uygulamalarda kullanılan cihazlar için önemli bir alttaş malzemesidir ve aynı zamanda en yaygın kullanıma sahip olanlardan biridir.

Üretilen bir devre elemanının tam kapasite ile çalışabilmesi, devreyi oluşturan temel yapının, bütün özelliklerinin bilinmesine bağlıdır. Schottky kontağın parametrelerini geleneksel ve yeni yaklaşımlarla çıkarmak için modelleme konusunda farklı bilimsel çalışmalar yapılmaktadır (Eledlebi, Ismail, & Rezeq, 2016; Qin et al., 2018; Rezeq et al., 2018; Tang & Stake, 2011; Timpa et al., 2021; Vieira & Cendula, 2021). Simülasyon işlemi gerçekleştirilirken; ilk olarak modelin geometrisi tanımlanarak, modeli oluşturan öğelerin özellikleri ile beraber fizik kanunlarıyla değişen değerleri tanımlanır. Bu işlemlerin sonucunda raporlar, grafikler ve görselleştirmeler biçimindeki model çıktıları elde edilmiş olur. Schottky kontakların modelleme çalışmalarında çeşitli yazılımlardan faydalanılmaktadır. Bu yazılımlar arasında Comsol Multiphysics yazılımı ile hesaplanan verilerin deneysel çalışmalarla büyük uyum içerisinde olduğu literatür verileri ile de bildirilmiştir (Abbate et al., 2014; Eledlebi et al., 2016; Saxena & Gorji, 2019).

Alüminyum (Al), Molibden (Mo), Bakır (Cu) ve Gümüş (Ag) metalleri bu Schottky kontak modelleme çalışması için belirlenmiş olan metallerdir. Seçilen metallerin iş fonksiyonları 4 eV ile 5 eV aralığında değişmekte olup birbirinden farklı değerlere sahiptir. Ayrıca Schottky kontak çalışmalarında yaygın olarak da tercih edilmektedirler. Bu metallerin her birinin farklı önemli özellikleri tercih edilmelerini sağlamaktadır. Örneğin, Al, yarıiletken cihaz teknolojisinde önemli bir metaldir. Si ile Al kontakları, hem Schottky kontak (n-tipi Si için) hem de ohmik kontak (p-tipi Si ve n-tipi Si için) için tek elemanlı metalizasyon sistemlerinde kullanılmak için oldukça uygundur (Vali et al., 2018). Mo gibi yansıtıcı metaller ise Schottky kontakların, ısı işlemlerde daha fazla esnekliğe ve yüksek sıcaklıklarda daha fazla güvenilirliğe sahip olması nedeniyle tercih

edilmektedir (Takano et al., 2000). Diğer önemli metallere olan Cu ve Ag ise yüksek iletkenlikleri ve yarıiletken alttaşlar ile iyi temas etmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler (Abdullah Akkaya, 2021; Bakkaloğlu, Ejderha, Efeoğlu, Karataş, & Türüt, 2021).

Bu çalışmanın amacı, metal / yarıiletken (Schottky) kontağı modelleyerek, fiziksel özelliklerini, parametrelerini simule etmek ve bu özelliklerden faydalanarak, Schottky kontağın yapısal özelliklerini geliştirmeye katkıda bulunmaktır. Bu amaçla, farklı metal/n-Si kontak parametrelerinin metalin iş fonksiyonuna bağlı olarak değişimi Comsol Multiphysics yazılımı kullanılarak modellenmiştir ve kontak bölgesinde taşıyıcı yoğunluğu ve uygulama geriliminin dağılımını görsel olarak incelenmesini sağlayan bir sayısal modelleme çalışması yapılmıştır. Bu sayede modellenen kontakların akım-gerilim grafikleri elde edilerek kontak parametreleri hesaplanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Matematiksel Model

Akım iletim mekanizmasının açıklanması için kullanılan modellemenin temeli, engelin homojen olduğunu varsayan, termiyonik emisyon teorisine dayanmaktadır. Bu akım iletim mekanizması orta derecede katkılanmış ($N_d < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) kontaklar için baskın mekanizmadır. Termiyonik emisyonla ilgili akım iletimi, ileri besleme geriliminin küçük değerleri için, metal/n-tipi yarıiletken kontaklarda engel üzerinden, yarıiletkenden metale doğru elektron hareketiyle gerçekleşmektedir. Yarıiletkenden metale doğru potansiyel engeli aşabilecek yeterli enerjiye sahip elektronların konsantrasyonuna bağlı olarak akım yoğunluğunun temel denklemi Eş.2'deki sınır değerlerine sahip integral şeklindedir (Rhoderick & Williams):

$$J = \int_{E_F + q\Phi_b}^{\infty} qv_x dn \quad (2)$$

Burada, E_F Fermi enerjisi olmak üzere, $E_F + q\Phi_b$, termiyonik emisyon için minimum enerjidir, v_x , iletim doğrultusundaki taşıyıcının (n tipinde elektronlar) hızı, q , elektronun yükü ve dn , parçacık yoğunluğudur. Bu temel denklemde gerekli düzenlemeler yapılarak ve yaklaşımlar kullanılarak, çözümlemede kullanılan asıl denklemlere ulaşılmaktadır. Termiyonik emisyon teorisine göre, ileri besleme bölgesinde ($V \geq 3kT/q$ için) diyotun kontak bölgesinden geçen akım yoğunluğu $J(\text{A cm}^{-2})$ Eş.3'teki gibi hesaplanır (Rhoderick & Williams):

$$J = J_0 \left(e^{qV/nkT} \right) \quad \left\{ J_0 = A^* T^2 e^{-q\Phi_b/kT} \right\} \quad (3)$$

Burada A^* , etkin Richardson sabiti, T , sıcaklık, Φ_b , engel yüksekliği, V , uygulama gerilimi k , Boltzmann sabitidir ve n , idealite faktörü olmak üzere Eş.4'teki gibi yarı logaritmik J-V grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır:

$$n = \left(q / kT \right) \left(\partial V / \partial \ln J \right) \quad (4)$$

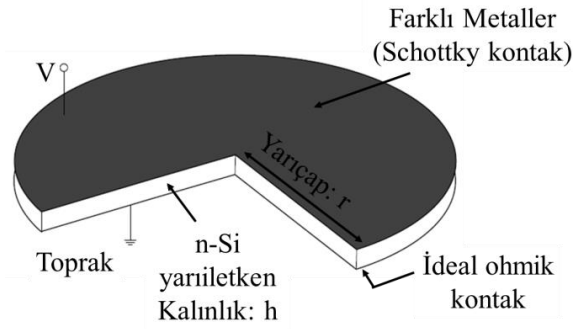
Kontakların Φ_b , engel yüksekliği ise Eş.5'teki gibi hesaplanır:

$$q\Phi_b = (kT) \ln \left(A^* T^2 / J_0 \right) \quad (5)$$

Uygulama gerilimi 0V değerinden 0.25V sınır değerine kadar uygulandığında metal/yarıiletken kontakların bu aralıkta yarı logaritmik ileri beslem J-V karakteristiği elde edilebilmektedir. Termiyonik emisyon teorisine dayalı olarak geliştirilen matematiksel model, kontakların karakteristik verilerinin sayısal olarak elde edilmesini sağlamaktadır. Daha sonra bu matematiksel modelin uygulanacağı model geometrisi, ağ oluşturma ve parametrelerin sayısal değerlerinin belirlemesi işlemine geçilmektedir.

2.2. Model Geometrisi ve Parametrelerinin Belirlenmesi

Çalışmanın amacına uygun olacak şekilde, kontakın geometrisi dairesel olarak belirlenmiştir. Metal kontaklar için iş fonksiyonu 4 ev ile 5 eV aralığında değişen dört farklı metal; Alüminyum (Al), Molibden (Mo), Bakır (Cu) ve Gümüş (Ag) tercih edilmiştir. Yarıiletken alttaş olarak n tipi Si seçilerek kontak modeli elde edilmiştir (Şekil 1). Aygıtın uygulama gerilimi kontakın alt ve üst kısımlarından olacak şekilde belirlenmiştir.



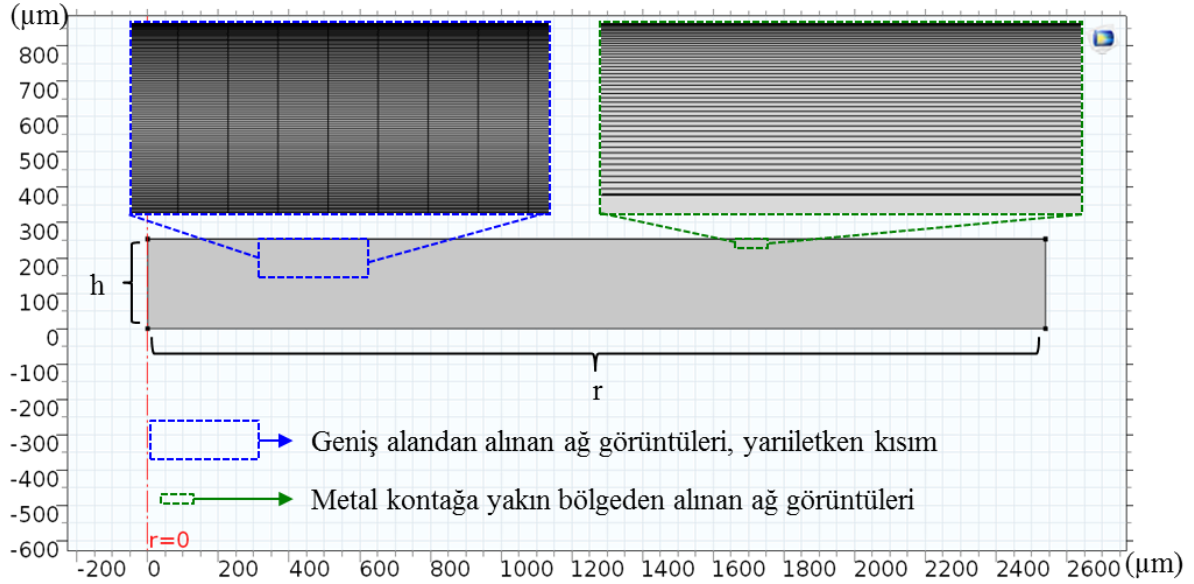
Şekil 1. Metal/yarıiletken kontak modeli.

Model geometrisi oluşturulduktan sonra, malzemelerin seçim işlemleri, malzemeye ait fiziksel özelliklerin değerleri ve sabitlerin değerleri gibi veriler programa işlenmiştir. Dairesel kontağın belirlenen boyutları, bazı fiziksel parametreler ve sabitler Tablo 1'de yer almaktadır.

Tablo 1. Metal/yarıiletken kontak modeli için giriş parametreleri, boyutlar ve sabitler.

Parametre	Değeri	Birimi	Açıklama
V	0-0.25	V	Gerilim
ϕ_m	Al	4.41	Metallerin iş fonksiyonu (Yoshitake, 2021)
	Mo	4.53	
	Cu	4.59	
	Ag	4.64	
h	254	μm	Yarıiletken alttaş kalınlığı
r	2540		Kontakların yarıçapı
T	298	K	Sıcaklık
N_d	1×10^{16}	cm^{-3}	n tipi Si donör konsantrasyonu (Printz, 2015)
A^*	110	$\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$	n tipi Si için etkin Richardson sabiti(Tōyama, 1988)
E_g	1.12	V	Si yarıiletken bant aralığı (Wang et al., 2014)
ρ	2.329	g cm^{-3}	Si yoğunluğu(Kozdon & Spieweck, 1992)

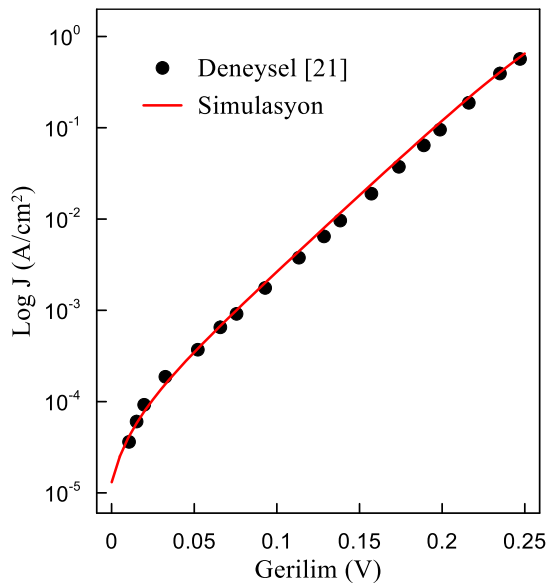
Daha sonra modelin ayrı geometrik ve topolojik hücrelere bölünmesi işlemi olan bir ağ oluşturma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hem enine hem boyuna çizgilerle belirlenen sıklıkta dikdörtgen ağlar oluşturulmuştur. Akım iletim mekanizmalarının simülasyonunun daha iyi anlaşılması amacıyla, farklı sıklığa sahip üç bölge oluşturulmuştur. Örneğin, metalle yarıiletkenin bulunduğu kontak bölgelerinde daha sıkı bir ağ yapısı oluşturulmuştur. Şekil 2' de kontağın iki boyutlu kesit geometrisi ve kontak üzerindeki farklı bölgelerin ağ desenleri görülmektedir.



Şekil 2. Modellenen Metal/yarıiletken kontağın iki boyutlu görseli ve ağ desenleri.

2.3. Deneysel Doğrulama

Kontak modelinin matematiksel, geometrik tanımlama işlemleri gerçekleştirildiğinde deneysel doğrulama aşamasına geçilmiştir. Program yardımıyla, matematiksel model denklemlerinin, geometrik ağ modeline yakınsama yaparak çözümlenmesi sonucu kontak modelinin karakteristik parametreleri elde edilmiştir. Deneysel doğrulama için ise Schottky diyot konusunda temel çalışmalardan olan Crowell ve ark. (Crowell, Sarace, & Sze, 1965) tarafından gerçekleştirilen Tungsten(W) / Yarıiletken (n tipi Silisyum) kontakların deneysel çalışması referans olarak alınmıştır. Buradaki deneysel sonuçlar ile COMSOL Multiphysics programıyla modellenen kontakın akım-gerilim karakteristiğinin uyumunu gösteren grafik Şekil 3'te görülmektedir.

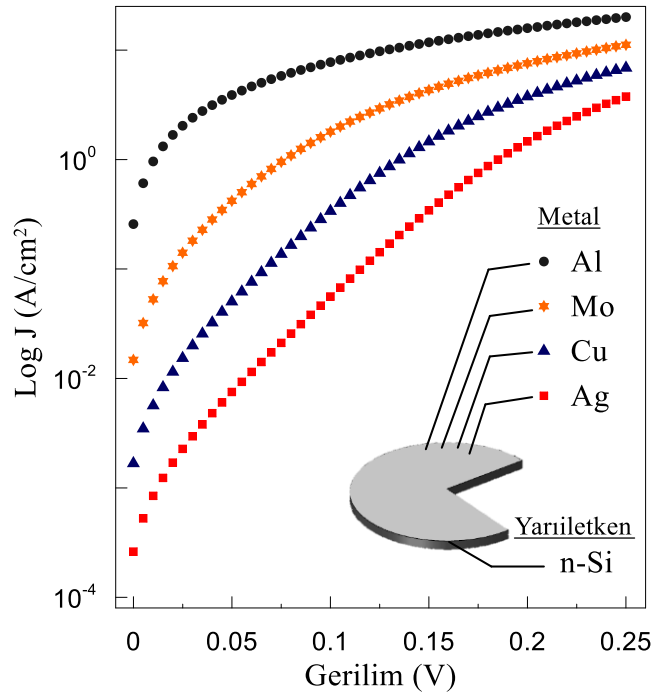


Şekil 3. W/n-Si Schottky kontağın akım-gerilim grafiği.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Akım-Gerilim Karakteristiği

Farklı iş fonksiyonuna sahip metaller ile n tipi Si Schottky kontakların yarı logaritmik ileri beslem J-V karakteristiği Şekil 4'te gösterilmektedir. Uygulama gerilimi 0 V'den başlayarak 5×10^{-3} V adımlar ile 0.25 V değerine kadar uygulanmıştır. Modelleme ile elde edilen grafiğin ileri beslem bölgesine baktığımızda, artan iş fonksiyonuna bağlı olarak kontakların doğrultma oranı da artmaktadır. Örneğin n-Si ile kontağı modellenen, 4.41 eV iş fonksiyonuna sahip Al'nin doğrultma özelliği en düşük iken, 4.64 eV iş fonksiyonuna sahip Ag'nin doğrultma özelliği en güçlü olan kontak olarak görülmektedir. Akım doğrultma oranının iş fonksiyonuyla ilişkili olduğu (Abdullah Akkaya, 2021) ve artan iş fonksiyonuna bağlı olarak artışı literatürde deneysel olarak da elde edilen bir sonuçtur (Yoon et al., 2015).



Şekil 4. Modelleme ile elde edilen metal/n-Si kontağın yarı logaritmik J-V grafiği.

Modellenen diyotların n ve Φ_b değerleri, yarı logaritmik J-V karakteristiği yardımıyla, bir grafik ara yüze sahip olan SeCLaS-PC programı (A Akkaya & Ayyıldız, 2020a, 2020b) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 2'de yer almaktadır.

Tablo 2. Farklı metal/n-Si kontakların karakteristik parametreleri

Metal (Schottky kontak)	Φ_m (eV)	n	Φ_b (eV)
Al	4.41	2.13	0.64
Mo	4.53	1.12	0.72
Cu	4.59	1.06	0.77
Ag	4.64	1.02	0.82

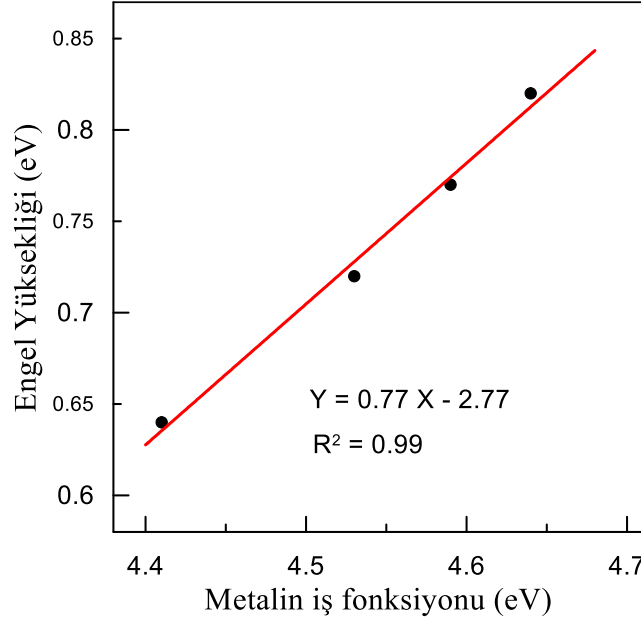
Tablo 2'yi incelediğimizde idealite faktörü 1'e en yakın olan Ag metal/n-Si kontağı olduğu görülmektedir. Engel yüksekliği değerlerine baktığımızda en yüksek değer yine Ag metal/n-Si kontağına aittir. Model kontakların engel yüksekliği değerlerinin literatürdeki deneysel sonuçlarla karşılaştırması Tablo 3'te yer almaktadır.

Tablo 3'de de verildiği gibi Ag metal/n-Si kontağın modelleme ile elde edilen 0.82 eV engel yüksekliği değeri literatürde (Keffous et al., 2004) deneysel olarak elde edilen 0.85 eV Ag/n-Si kontağın engel yüksekliği değerine oldukça yakındır. Yine başka bir deneysel çalışmada (Sato & Yasumura, 1985) ise Mo/n-Si kontağın engel yüksekliği 0.68 eV olarak elde edilmiş, bu çalışmada ise Mo/n-Si kontak modelinin engel yüksekliği 0.72 eV olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3. Model kontakların Φ_b değerlerinin literatürdeki deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

Metal (Schottky kontak)	Yarıiletken tipi	Φ_b (eV)	Kaynak
Al	n-Si	0.64	Bu çalışma
Al	p-Si	0.65	(Altindal, Farazin, Pirgholi-Givi, Maril, & Azizian-Kalandaragh, 2020)
Mo	n-Si	0.72	Bu çalışma
Mo	n-Si	0.68	(Sato & Yasumura, 1985)
Cu	n-Si	0.77	Bu çalışma
Cu	n-Si	0.74	(Bakkaloğlu et al., 2021)
Ag	n-Si	0.82	Bu çalışma
Ag	n-Si	0.85	(Keffous et al., 2004)

Metalin iş fonksiyonuna bağlı olarak hesaplanan engel yüksekliği değerleri de değişmektedir. Şekil 5'te engel yüksekliğinin iş fonksiyonuna bağlı değişimi görülmektedir.

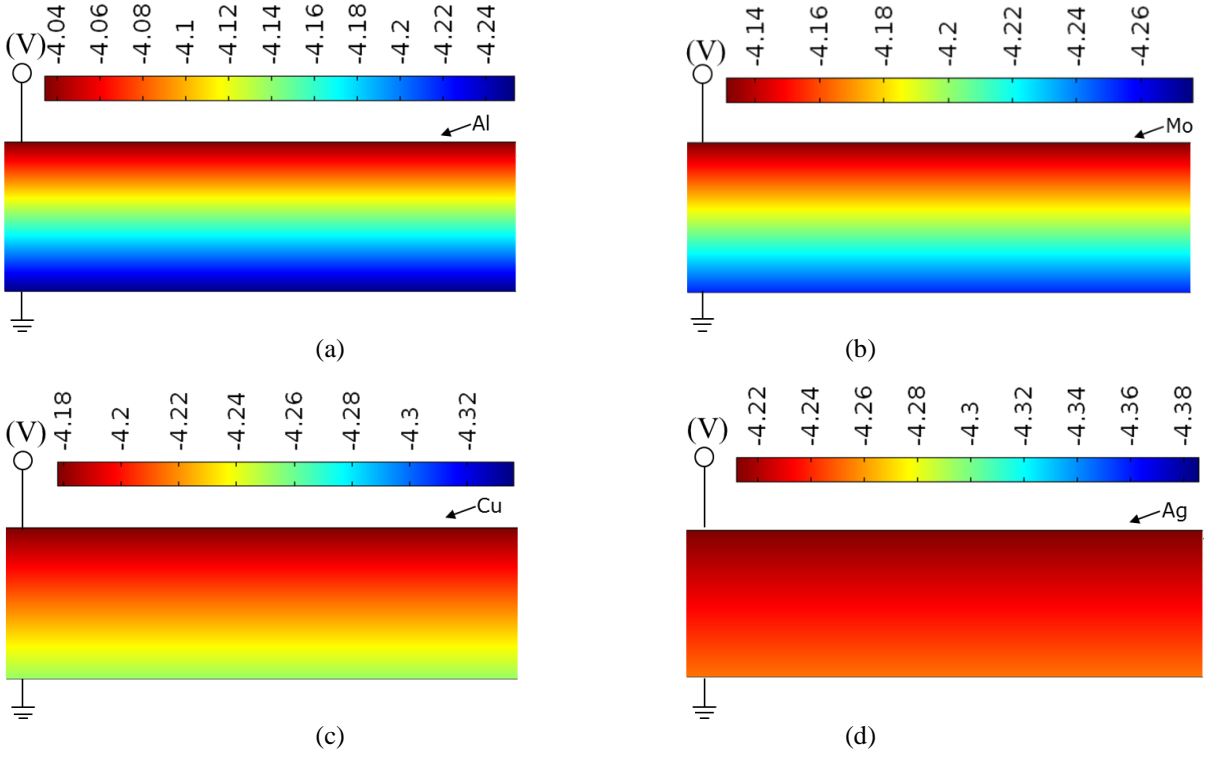


Şekil 5. Kontakların iş fonksiyonuna bağlı olarak engel yüksekliğinin değişimi.

Modelleme ile elde edilen sonuçlardan metalin iş fonksiyonu arttığında engel yüksekliğinin de arttığı görülmektedir. Örneğin 4.41 eV sahip Al için hesaplanan engel yüksekliği değeri, 0.64 eV iken 4.64 eV iş fonksiyonuna sahip Ag için hesaplanan engel yüksekliği değeri, 0.82 eV olmaktadır. Şekil 5'teki değişim grafiği incelenirse engel yüksekliği ile iş fonksiyonu arasında yaklaşık lineer bir ilişki vardır. Engel yüksekliği ile metalin iş fonksiyonu arasında lineer bir ilişki olduğu durumda $\Phi_b - \phi_m$ grafiğinin eğimi arayüzey hallerinin yoğunluğunu vermektedir. Şekil 5'te sonuçlara uydurulan lineer doğrunun eğimi 0.77 olarak hesaplanmıştır ve 1'e yakındır. Eğer lineer doğrunun eğimi 1'e yakınsa Schottky limiti olarak adlandırılmaktadır ve bu durumda arayüzey hallerinin yoğunluğunun oldukça düşük olduğu anlamına gelmektedir (Cohen, 1979). Bu durum literatürde deneysel çalışmalarda elde edilen $\Phi_b - \phi_m$ ilişkisiyle uyum içerisindedir (Abdullah Akkaya, 2021).

3.2. Elektriksel Potansiyelin Dağılımı

Schottky kontakların akım iletiminde bazen elektronlar etkin olurken bazen de holler etkin olabilmektedir. Metalle n tipi yarıiletken kontak yapıldığında yarıiletkenden metale doğru elektron akışı meydana gelmektedir. Bu geçişle birlikte yarıiletkende pozitif yüklü donör atomları kalmış olur. Böylece kontak bölgesindeki yük dağılımındaki değişimden kaynaklanan elektrik alan oluşur (Neamen). Kontak bölgesinin ileri beslem altında, elektriksel potansiyelinin dağılımını gösteren bir simülasyon Şekil 6'da verilmiştir.

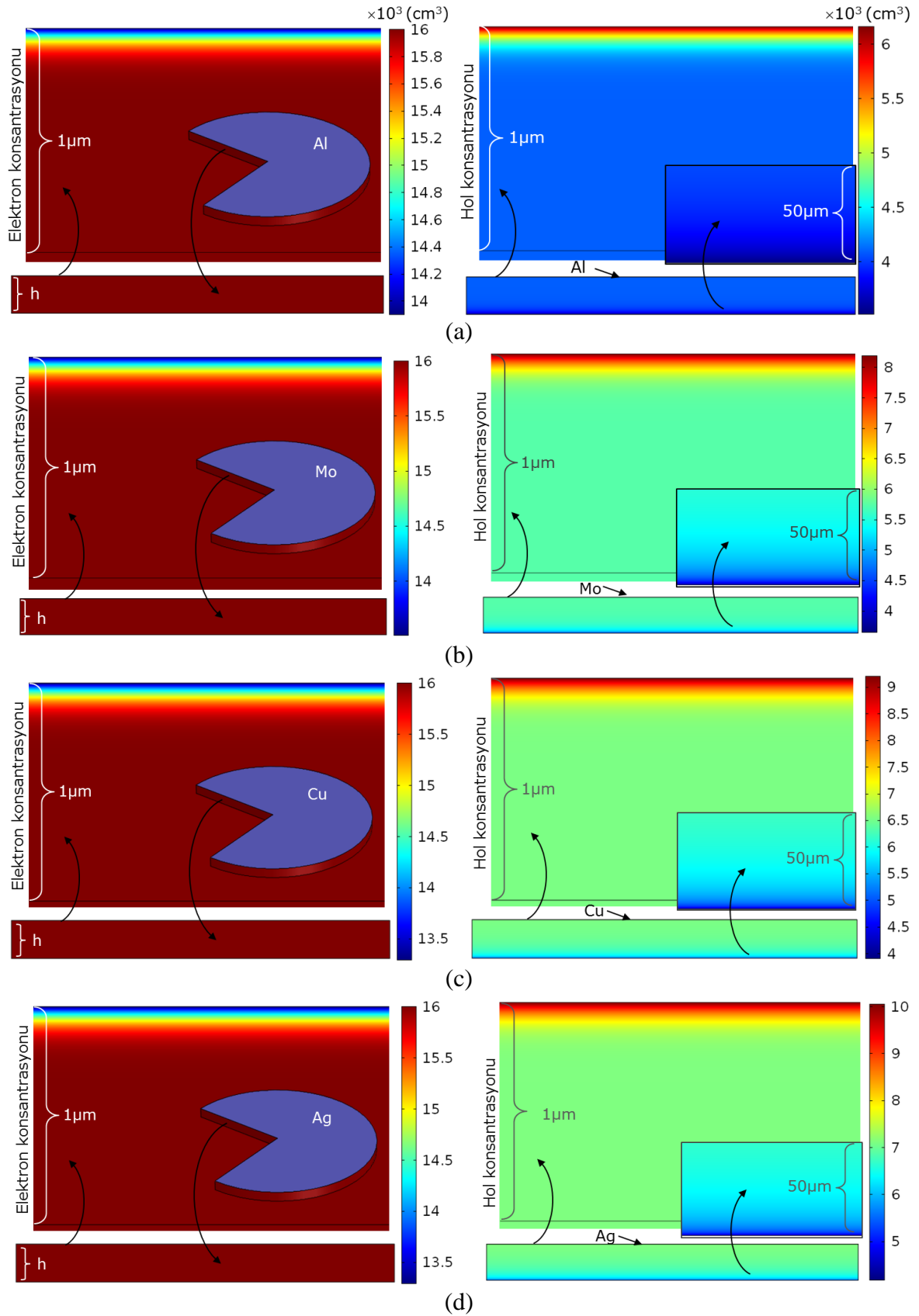


Şekil 6. İleri beslem altında kontakın elektriksel potansiyelinin simülasyonu a) Al, b) Mo, c) Cu ve d) Ag.

Modellenen kontakların elektriksel potansiyel dağılımı Al/n-Si için (Şekil 6. a), Mo/n-Si için (Şekil 6. b), Cu/n-Si için (Şekil 6.c) ve Ag/n-Si için (Şekil 6.d) sırasıyla, -4.04V ila -4.24V aralığında , -4.14V ila -4.26V aralığında, -4.18V ila -4.32V aralığında ve -4.22V ile -4.38V aralığında değişmektedir.

3.3. Elektron ve Hol Konsantrasyonu

Termiyonik emisyon yoluyla elektron hareketi akım iletimini sağlarken kontak bölgesinin elektron ve hol konsantrasyonlarında ileri beslem altında ne gibi değişiklikler olabileceğini görsel olarak görmemizi sağlayan bir simülasyon elde edilmiştir. Modellenen kontaklara ait elektron ve hol konsantrasyonlarının simülasyonu Şekil 7'de yer almaktadır.



Şekil 7. Modellenen kantağın elektron ve hol konsantrasyonlarının dağılımı a) Al, b) Mo, c) Cu ve d) Ag.

Şekil 7'de elektron konsantrasyonlarının dağılımını göstermek amacıyla kontakların metale yakın olan $1\mu\text{m}$ 'lik kısmı büyütülerek verilmiştir. Bütün metaller için elektron konsantrasyonları kontak yapısı boyunca yaklaşık benzerdir. Yüzeydeki hol konsantrasyonlarının dağılımını göstermek amacıyla yarıiletkenin metale yakın (Schottky kontak bölgesi) $1\mu\text{m}$ 'lik kısmı ve yarıiletkenin ohmik kantağa yakın olan $50\mu\text{m}$ 'lik kısımları büyütülerek verilmiştir. Hol konsantrasyonlarının dağılımı Al/n-Si kontak için (Şekil 7. a) yaklaşık $6\times 10^3\text{ cm}^3$ ile $3.5\times 10^3\text{ cm}^3$ aralığında değişmektedir ve kantağın çoğunluğunda $4-4.5\times 10^3\text{ cm}^3$ değeri baskındır. Mo/n-Si kontak için (Şekil 7. b) yaklaşık $8\times 10^3\text{ cm}^3$ ile $4\times 10^3\text{ cm}^3$ aralığında değişmektedir ve kantağın çoğunluğunda $6\times 10^3\text{ cm}^3$ değeri baskın, Cu/n-Si kontak için (Şekil 7. c) yaklaşık $9\times 10^3\text{ cm}^3$ ile $4\times 10^3\text{ cm}^3$ aralığında değişmektedir ve kantağın çoğunluğunda $6.5-7\times 10^3\text{ cm}^3$ değeri baskın ve Ag/n-Si kontak için (Şekil 7. d) ise hol konsantrasyonu yaklaşık $10\times 10^3\text{ cm}^3$ ile $4.5\times 10^3\text{ cm}^3$ aralığında değişirken kantağın çoğunluğunda $7-7.5\times 10^3\text{ cm}^3$ değeri daha baskındır. Sonuçlara baktığımızda farklı engel yüksekliğine sahip kontaklar için elektron ve hol konsantrasyonlarının da farklı dağılım gösterdiği görülmektedir. İş fonksiyonundaki farklılıklar Schottky engel yüksekliğinin de farklı olmasına neden olmaktadır. Engel yüksekliğinin büyük olması hollerin taşınımını zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte kontak bölgesindeki deplasyon bölgesinin genişliğini de etkileyerek yapı içerisinde elektron ve hol konsantrasyonlarında farklılıkların oluşmasını sağlayacaktır (Lai & Chen, 2009).

4. Sonuçlar ve Öneriler

İş fonksiyonları 4-5 eV aralığındaki dört farklı metal (Al, Mo, Cu, Ag) ile n tipi katkılı yarıiletken (Si) kullanılarak metal/yarıiletken kontakların sayısal modellenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. İleri beslem altında kontakların yarı logaritmik akım-gerilim karakteristiklerinden idealite faktörü ve engel yükseklikleri hesaplanmıştır. En düşük engel yüksekliği Al/n-Si model kontak için 0.64 eV olarak hesaplanırken, en büyük engel yüksekliği ise Ag/n-Si model kontak için 0.82 eV olarak hesaplanmıştır. Mo/n-Si ve Cu/n-Si model kontakların engel yükseklikleri ise sırasıyla 0.72 eV ve 0.77 eV olarak hesaplanmıştır. Artan iş fonksiyonuna bağlı olarak engel yüksekliği değerleri de artmaktadır. Bulgular literatürdeki deneysel sonuçlarla uyumludur. Modelleme sayesinde kontak geometrisi boyunca elektron ve hol konsantrasyonlarının dağılımını görsel olarak incelenebilmektedir. Ayrıca ileri beslem altında yüzeyin elektriksel potansiyel dağılımı da incelenebilmektedir. Metal/yarıiletken kontakların modellenmesinde Comsol Multiphysics yazılımının kullanılabilir olduğu görülmüştür. Özellikle deneysel zorluk içeren çalışmalarda, çalışma hakkında ön bilgi vermesi için veya deneysel süreci tamamlayan çalışmaların sonuçlarının bilimsel olarak açıklanmasında modelleme çalışmaları yardımcı olabilir. Bu çalışmada

da modelleme çalışması sayesinde elektron ve hol konsantrasyonlarının farklı malzemelerde nasıl dağılım gösterdiği ortaya çıkarılmıştır.

İlerleyen araştırmalarda zor çalışma şartlarına sahip alaşımlar ile yarıiletkenlerin oluşturacağı kontakların özelliklerini incelemek amacıyla modelleme çalışmaları yapılarak literatüre daha farklı katkılar yapılması planlanmaktadır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abbate, C., Busatto, G., Cova, P., Delmonte, N., Giuliani, F., Iannuzzo, F., . . . Velardi, F. (2014). Thermal damage in SiC Schottky diodes induced by SE heavy ions. *Microelectronics Reliability*, 54(9-10), 2200-2206.
- Aboelfotoh, M. (1987). Schottky-barrier behavior of a Ti-W alloy on Si (100). *Journal of applied physics*, 61(7), 2558-2565.
- Akkaya, A. (2021). Au–Ag binary alloys on n-GaAs substrates and effect of work functions on Schottky barrier height. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 17448-17461.
- Akkaya, A., & Ayyıldız, E. (2020a). Automation software for semiconductor research laboratories: electrical parameter calculation program (SeCLaS-PC). *Journal of Circuits, Systems and Computers*, 29(13), 2050215.
- Akkaya, A., & Ayyıldız, E. (2020b). Automation software for semiconductor research laboratories: measurement system and instrument control program (SeCLaS-IC). *Mapan*, 35(3), 343-350.
- Altındal, S., Farazin, J., Pirgholi-Givi, G., Maril, E., & Azizian-Kalandaragh, Y. (2020). The effects of (Bi₂Te₃–Bi₂O₃-TeO₂-PVP) interfacial film on the dielectric and electrical features of Al/p-Si (MS) Schottky barrier diodes (SBDs). *Physica B: Condensed Matter*, 582, 411958.
- Ayyıldız, E., Türüt, A., Efeoğlu, H., Tüzemen, S., Sağlam, M., & Yoğurtçu, Y. K. (1996). Effect of series resistance on the forward current-voltage characteristics of Schottky diodes in the presence of interfacial layer. *Solid-State Electronics*, 39(1), 83-87.
- Bakkaloğlu, Ö. F., Ejderha, K., Efeoğlu, H., Karataş, Ş., & Türüt, A. (2021). Temperature dependence of electrical parameters of the Cu/n-Si metal semiconductor Schottky structures. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129057.

- Braun, F. (1874). On the current conduction through metal sulphides. *Ann. Phys. Chem*, 153, 556.
- Cohen, M. L. (1979). Schottky and Bardeen limits for Schottky barriers. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(5), 1135-1136.
- Crowell, C., Sarace, J., & Sze, S. (1965). Tungsten-semiconductor Schottky barrier diodes. *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, 478.
- Eledlebi, K., Ismail, M., & Rezeq, M. d. (2016). Finite element simulation and analysis of nanometal-semiconductor contacts. *Nanotechnology Reviews*, 5(3), 355-362.
- Ishii, R., Matsumura, K., Sakai, A., & Sakata, T. (2001). Work function of binary alloys. *Applied surface science*, 169, 658-661.
- Kahveci, O., Akkaya, A., Ayyildiz, E., & Türüt, A. (2017). Comparison of the Ti/n-GaAs Schottky CONTACTS' Parameters fabricated using DC magnetron sputtering and thermal evaporation. *Surface Review and Letters*, 24(04), 1750047.
- Keffous, A., Siad, M., Cheriet, A., Benrekaa, N., Belkacem, Y., Menari, H., . . . Dahmani, A. (2004). Comparison of electrical and optical parameters of Au/n-Si and Ag/n-Si Schottky barrier photodiodes. *Applied surface science*, 236(1-4), 42-49.
- Keskin, M., Akkaya, A., Ayyıldız, E., Uygun Öksüz, A., & Özbay Karakuş, M. (2019). Investigation of the temperature-dependent electrical properties of Au/PEDOT: WO₃/p-Si hybrid device. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(17), 16676-16686.
- Kozdon, A., & Spieweck, F. (1992). Determination of differences in the density of silicon single crystals by observing their flotation at different pressures. *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, 41(3), 420-426.
- Lai, P. Y., & Chen, J.-S. (2009). Influence of electrical field dependent depletion at metal–polymer junctions on resistive switching of poly (N-vinylcarbazole)(PVK)-based memory devices. *Organic Electronics*, 10(8), 1590-1595.
- Mott, N. F. (1938). *Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor*. Paper presented at the Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
- Myburg, G., Auret, F., Meyer, W., Louw, C., & Van Staden, M. (1998). Summary of Schottky barrier height data on epitaxially grown n-and p-GaAs. *Thin solid films*, 325(1-2), 181-186.
- Neamen, D. *Semiconductor physics and devices*. 2003: McGraw-Hill Higher Education.
- Printz, M. (2015). T-CAD analysis of electric fields in n-in-p silicon strip detectors in dependence on the p-stop pattern and doping concentration. *Journal of Instrumentation*, 10(01), C01048.
- Qin, G., Zhang, X., Ma, S., Zhang, Q., Fan, C., & Zhao, M. (2018). An accurate computational method for analysis of electromechanical properties of structures with metal-GaN piezoelectric semiconductor contact. *Computational Materials Science*, 152, 70-77.
- Rezeq, M. d., Ali, A., Patole, S. P., Eledlebi, K., Dey, R. K., & Cui, B. (2018). The dependence of Schottky junction (I–V) characteristics on the metal probe size in nano metal–semiconductor contacts. *AIP Advances*, 8(5), 055122.
- Rhoderick, E., & Williams, R. *Metal–Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford 1988.
- Sato, K., & Yasumura, Y. (1985). Study of forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of applied physics*, 58(9), 3655-3657.
- Saxena, P., & Gorji, N. E. (2019). COMSOL simulation of heat distribution in perovskite solar cells: Coupled optical–electrical–thermal 3-D analysis. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1693-1698.
- Schottky, W., Stormer, R., & Waibel, F. (1931). Rectifying action at the boundary between CuProus oxide and applied metal electrodes. *Z. Hoch Frequenztechnik*, 37, 162.
- Takano, H., Kimura, M., Ando, T., Niemcharoen, S., Yasumura, Y., & Sato, K. (2000). Optical response of planar Mo/n-Si/Mo structures with long neutral region and Schottky barriers at both ends. *Solid-State Electronics*, 44(12), 2161-2164.
- Tang, A. Y., & Stake, J. (2011). Impact of eddy currents and crowding effects on high-frequency losses in planar Schottky diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58(10), 3260-3269.

- Timpa, S., Rahimi, M., Rastikian, J., Suffit, S., Mallet, F., Lafarge, P., . . . Della Rocca, M. L. (2021). Role of metal contacts on the electric and thermoelectric response of hBN/WSe₂ based transistors. *Journal of applied physics*, 130(18), 185102.
- Tōyama, N. (1988). Variation in the effective Richardson constant of a metal-silicon contact due to metal-film thickness. *Journal of applied physics*, 63(8), 2720-2724.
- Tung, R. T. (2014). The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1), 011304.
- Vali, I. P., Shetty, P. K., Mahesha, M., Keshav, R., Sathe, V., Phase, D., & Choudhary, R. (2018). Gamma irradiation effects on Al/n-Si Schottky junction properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 436, 191-197.
- Vieira, J. A., & Cendula, P. (2021). SolCelSim: simulation of charge transport in solar cells developed in Comsol Application Builder. *International Journal of Modelling and Simulation*, 1-11.
- Wang, Q., Xu, B., Sun, J., Liu, H., Zhao, Z., Yu, D., . . . He, J. (2014). Direct band gap silicon allotropes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(28), 9826-9829.
- Yoon, H. S., Joe, H.-E., Jun Kim, S., Lee, H. S., Im, S., Min, B.-K., & Jun, S. C. (2015). Layer dependence and gas molecule absorption property in MoS₂ Schottky diode with asymmetric metal contacts. *Scientific reports*, 5(1), 1-10.
- Yoshitake, M. (2021). *Work Function and Band Alignment of Electrode Materials*: Springer.

Yatay Bir Boruda Dışarıdan Oluşturulan Farklı Geometrilerdeki Dönel Akışın Isı ve Akış Karakteristiklerinin Sayısal Analizi

Ahmet Numan ÖZAKIN^{1*}, İlhan Volkan ÖNER²

Öz

Bu çalışmada, boru girişine bağlı üç farklı girdap üreticinin (Üçgen-Dairesel-Kare) kullanılmasıyla indüklenen türbülanslı akışı incelemek için sayısal bir model tasarlanmıştır. Bu doğrultuda 1000 W/m² sabit ısı akışına sahip yatay bir boru üzerinde sayısal analizler HAD ortamında 5000, 10000 ve 15000 olmak üzere üç farklı Reynolds sayısında yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, nispeten yüksek basınç düşüşüne neden olmasına rağmen, üçgen girdap üreticiden geçen akış en iyi soğutma performansını gösterdi. Üçgen girdap üretici için en yüksek Nusselt sayısı 15000 Reynolds sayısında yaklaşık 51.88 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Isı transferi iyileştirme, dönel akış, dönel akış oluşturuçu

Numerical Analysis of Heat and Flow Characteristics of Decaying Flow in Different Geometries Created Externally in a Horizontal Pipe

Abstract

In this study, a numerical model was designed to examine turbulent flow induced by the use of three different swirl generators (Triangular-Circular-Square) attached at the pipe inlet. In this respect, numerical analyses on a horizontal pipe with a constant heat flux of 1000 W/m² were done at three different Reynolds numbers: 5000, 10000, and 15000 in the CFD environment. According to the results of the study, the flow through the triangular swirl generator showed the best cooling performance, although it caused relatively high pressure drop. The highest Nusselt number for triangular swirl generator was determined to be approximately 51.88 at 15000 Reynolds numbers.

Keywords: Heat transfer enhancement, swirl flow, swirl generator

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye, ahmet.ozakin@atauni.edu.tr

²Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye, ivoner@atauni.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3065-0189> ²<https://orcid.org/0000-0002-2083-8703>

1. Giriş

Dönen akış, klasik bilimden bu yana ısı transfer oranlarını arttırmak için kullanılmıştır. Dönen akışlar, ısı transfer katsayısını veya kütle transfer katsayısını arttırmak için dairesel borularda kullanılırlar. Borularda dönen akış, üç farklı teknik kullanılarak üretilebilir. Bunlar; aktif, pasif ve bileşik yöntemlerdir. (Bergles, 1997).

Pasif yöntemler kullanılarak üretilen dönen akışlar, akış yolu boyunca sürekli girdap yeteneği ile daha esnek sınıflandırılabilir (Chen ve ark., 2016). Bunun için genellikle teğetsel girişler, radyal girdap kanatları ve aksel girdap kanatları gibi dönel akış üreten elemanlar kullanılmaktadır. Girdap elemanları kesikli (decaying) dönüğe sebep olan jeneratörlerde boru girişine yerleştirilebileceği gibi kılavuzlu girdaplarda, akış yolu boyunca yerleştirilebilir. Bunun yanında girdabı sürdürmek için aktif bir kaynağın olmaması, dönen akışın akış yolu boyunca azalmasına neden olabilir. Isı ve kütle transferinin iyileştirilmesinin büyük önem taşıdığı çok sayıda kimyasal ve mekanik sistemde de girdaplı akışlar istenir (Liu ve ark., 2013).

(Yılmaz ve ark., 1999) tarafından yapılan deneysel çalışmada, farklı açılarda takılan kılavuz kanatların kullanılmasıyla hareketlendirilen dönel akışta, bozulan girdabın ısı transferi ve sürtünme özellikleri incelenmiştir. Kanat açısının bir fonksiyonu olarak Reynolds sayısı, Prandtl sayısı ve Nusselt sayısının bir korelasyonu önerilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre dönel akışın performansının, yüksek kanat açıları ve nispeten düşük Reynolds sayıları ile aksel akıştan daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Dönel akışlar ısı değiştiricileri, türbinler, yanma odası, roketler, pnömatik taşıma sistemleri gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Örneğin bir yanma odasında dönel akışların oluşturulması, girdap yoğunluğunun yönetilmesiyle boyutları kolayca ayarlanabilen devridaim kabarcıklarının olumlu rolü sayesinde alevin kalitesini iyileştirir.

(Widmann ve ark., 2000) kaskat dönel jeneratörleri kullanarak yürüttükleri bir çalışmada kanatlı ve kademeli girdap jeneratöründen geçen hava akışını, bir referans püskürtmeli yanma ünitesine giren yanma havası akışını karakterize etmek için hem deneysel hem de sayısal olarak incelemişlerdir. Çalışmada, reaktöre giden havaya istenen açısal momentumu veren 12 kanatlı kademeli (kaskat) girdap jeneratöründeki aerodinamiği simüle etmek için üç boyutlu $k-\epsilon$ türbülans modeli kullanılmıştır. Kesikli dönel akışın incelendiği bir başka çalışmada, araştırmacılar (Algifri ve ark., 1988) iş akışkanı olarak kullandıkları hava için ısı transfer katsayılarını, ısıtılmış bir boru boyunca ölçmüşlerdir. Çalışma sonuçları, dönel akışta ısı transfer katsayılarını tahmin etmek için önerilen bir ifade ile karşılaştırılmıştır. Benzer bir çalışmada ise, araştırmacılar (Farias ve ark., 2001) tek bir teğetsel giriş vasıtasıyla hareketlendirilen dönel laminar decaying akışına maruz kalan boru içindeki kütle transferinin sayısal modellemesini yapmışlardır.

(Zhang ve ark., 2003) tarafından yapılan bir çalışmada, dairesel kanalda dönen türbülanslı akışların ve ısı transferinin sayısal bir simülasyonu sunulmuştur. Çalışmada yeni bir cebirsel Reynolds stres modeli ile zaman ortalamalı korunum denklemleri çözülmüştür. Simülasyon farklı akış koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarında iş akışkanı için; aksel ve teğet hızları, türbülans kinetik enerjisi, sıcaklık ile kanalın iç ve dış yüzeylerinde yerel ısı transfer katsayılarının sonuçları sunulmuştur.

Benzer bir çalışmada araştırmacılar, (Eiamsa-Ard ve ark., 2012) kısa uzunluklu burğu şeklindeki şeritler (twisted tape) tarafından üretilen türbülanslı decaying akışın, yerel ısı transfer katsayısı ve akış özelliklerinin deneysel ve sayısal sonuçlarını $Re=5200-15300$ aralığında sunmuşlardır. Deneysel sonuçlar, bu girdap üreticilere sahip borunun, girdap üretici olmayan borudan daha yüksek yerel Nusselt sayısına sahip olduğunu ortaya koymuştur.

(Saqr ve ark., 2014) tarafından yürütülen sayısal bir çalışmada, giriş girdap yoğunluğunun ve akış yönünde girdap bozulmasının, akıştaki ısı transferi ve yerel entropi üretimi üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla, türbülanslı boru akışları incelenmiştir. Çalışmada, RANS (Reynolds averaged Navier-Stokes), enerji ve entropi denklemleri ile $k-\epsilon$ türbülans modeli kullanılarak sayısal olarak çözümler gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, girdap sayısının bir fonksiyonu olarak entropi artışı tahmin etmek için yeni bir CFD tabanlı ampirik korelasyon önerilmiştir.

Bir başka sayısal optimizasyon çalışmasında, (Yeşildal, 2021) boru girişine yerleştirilen aksel girdaplı akış üreticinin ısı transfer parametrelerinin (Reynolds sayısı, sarmal açısı ve adım) optimum değerlerin Yanıt Yüzey Yöntemi ile incelenmiştir. Analiz sonucunda Reynolds sayısının kare etkileri ile Reynolds sayısı ve kanat açısının birleşik etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirtilmiştir. Hedef fonksiyonu olarak belirlenen ısı transfer katsayısı için matematiksel bir model önerilmiştir.

(Bilen ve ark., 2022) boru girişine sabitlenmiş farklı girdap açılara (0° , 22.5° , 41° ve 50°) sahip girdap üreticilerin bir boru akışında ısı transferi ve akışkan akış özelliklerine etkisini deneysel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Yerel ve ortalama Nusselt (Nu) sayıları ve sürtünme faktörü (f) için girdapsız boru akışının yanı sıra Re sayısı ve girdap açısının bir fonksiyonu olarak da ampirik korelasyonlar önermişlerdir.

(Bali ve ark., 2014) yatay bir borudaki ısı transferi ve basınç düşüşü özelliklerini, bir veya iki pervane tipi girdap üreticinin karşılaştırmalı analizine odaklanarak, decaying girdap akışı durumunda incelediler. Deneyleri, 5000 ile 30000 arasında değişen Reynolds sayılarında gerçekleştirdiler. Birinci girdap üreticinin etkisinin azaldığı bir konumda ikinci girdap üreticinin kullanılmasının ısı transferini önemli ölçüde arttırdığı sonucuna vardılar.

Çalışma akışkanı olarak havayı kullanan araştırmacılar (Aydın ve ark., 2014), boru yüzeyini sabit sıcaklıkta tutarak, 20000 ile 56000 arasında değişen Reynolds sayılarında decaying girdap akışını deneysel olarak araştırdılar. Çalışmada araştırmacılar, helisel girdap üreticilerinin farklı boru

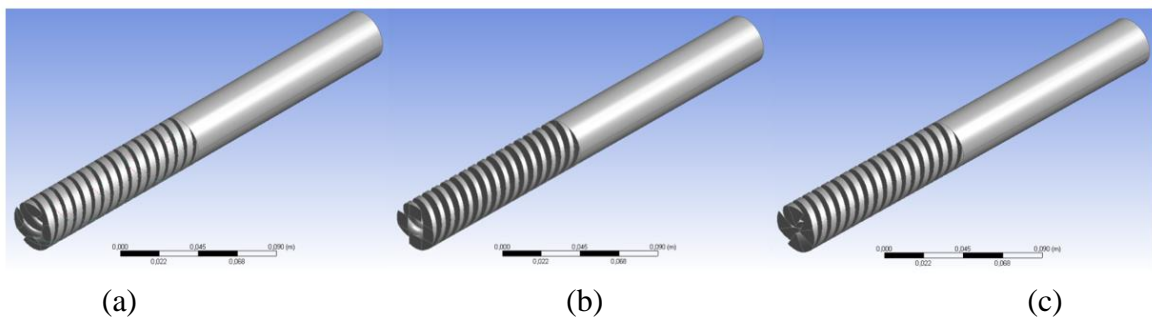
uzunluklarında ($h = 15, 20, 25$ ve 30 mm) ve boru uzunluğu-çap oranlarında ($U / D = 10, 20, 30$ ve 40) ısı transferi ve basınç düşüşü üzerindeki etkilerini incelediler. Çalışma sonuçlarına göre Re , h ve L/D etkilerinin kritik olarak birbirine bağımlı olduğu sonucuna varılmıştır.

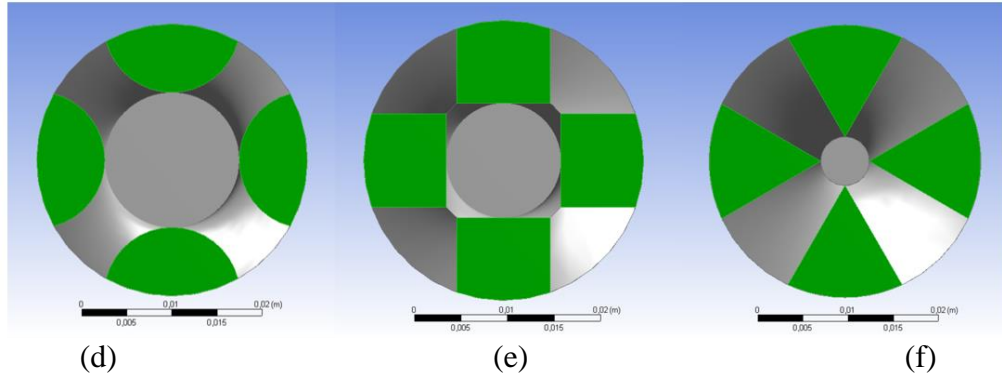
Bir girdaplı sıvı akışında, ana akım hızının teğetsel bileşeni, ortaya çıkan hız üzerinde önemli ölçüde etkilidir (Siddique ve ark., 2016). Dönel akışlar için, girdap sayısı da (S), girdap derecesini veya hem çevresel hem de aksel momentumlar arasındaki oranı tanımlayan önemli bir parametredir (Chen et al., 2016).

Literatürdeki bulgular ve öneriler ışığında bu çalışmada, decaying swirl jeneratörlerin dairesel bir borudaki türbülanslı girdaplı akışların ısı transfer özelliklerine etkisi, CFD simülasyonları ile sayısal olarak incelenmiştir. Çalışmada boru girişine adapte edilen eşit akış yüzey alanlarına sahip decaying elemanlar dairesel, kare ve üçgen profilli olarak tasarlanmıştır. Farklı Reynolds sayılarında (5000, 10000, 15000) ANSYS-Fluent yazılımı yardımıyla farklı akış profillerinde (kare, üçgen, daire) aksel girdaplar oluşturularak üretilen decaying akışların ısı transferi ve basınç düşüşü karakteristiklerine olan etkilerini incelemek amacıyla test bölgesi modellenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Eşit akış alanına (340 mm^2) sahip farklı geometrilerdeki dönel (dönel kısım uzunluğu 120 mm, dönme açısı 105° , dönme adedi 4) akışların yatay bir boru içerisinde ($d=30\text{mm}$, $L=150$ mm) ısı transferi ve basınç düşüşü karakteristiklerine olan etkilerinin sayısal olarak incelendiği bu çalışmada, üç farklı akış geometrisi (karesel, dairesel ve üçgensel) kullanılmıştır. CFD simülasyonlarında kullanılan akış geometrileri ve test bölgesi (yatay boru) Şekil 1'de görülmektedir. CFD analizleri için 150 mm boyundaki test bölgesi olan yatay borunun dış yüzeyinden 1000 W/m^2 sabit ısı akısı uygulanmıştır. Ayrıca iş akışkanı olarak sıvı fazdaki su, 20°C sıcaklıkta dönel elemanlar yardımıyla farklı Reynolds sayılarında (5000, 10000 ve 15000) test bölgesine giriş yapmaktadır. CFD analizlerinde katı yüzeyler çıkarılarak sadece akış hacmi modellenmiştir.





Şekil 1. Çalışmada incelenen swirl akış geometrileri. (a)-(d) Dairesel akış hacmi ve akış alanı, (b)-(e) Karesel akış hacmi ve akış alanı, (c)-(f) Üçgensel akış hacmi ve akış alanı.

Sayısal çalışma için tasarımları yapılan geometrilere ANSYS-Fluent 16.0 yazılımı ile analizler yapılmıştır. Yapılan sayısal analizler için aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- İş akışkanı olarak sıvı fazda ve sıkıştırılmaz su kullanılmıştır.
- Suyun fiziksel özellikleri sabittir.
- Test bölgesi içerisindeki su akışı daimidir.
- Test bölgesi kararlı olarak kabul edilmiştir.
- Yer çekimi etkileri dikkate alınmamıştır.

Belirtilen kabuller göz önünde bulundurularak yapılan CFD analizlerinde aşağıda verilen korunum denklemleri kullanılmıştır. Bu bağlamda kütle korunumu denklemi;

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

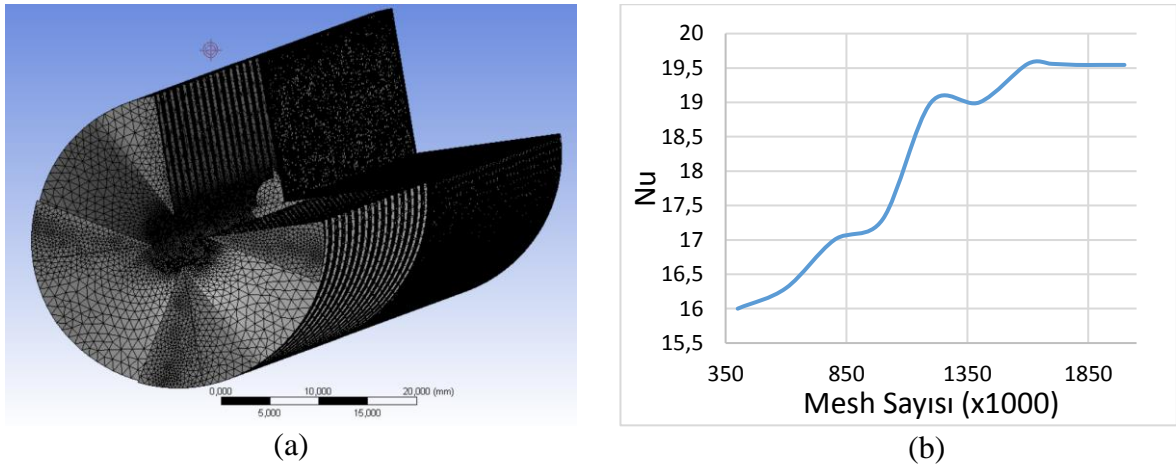
Momentumun korunumu denklemi;

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{V} \rho + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (2)$$

enerjinin korunumu denklemi;

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = k \nabla^2 T + \Phi \quad (3)$$

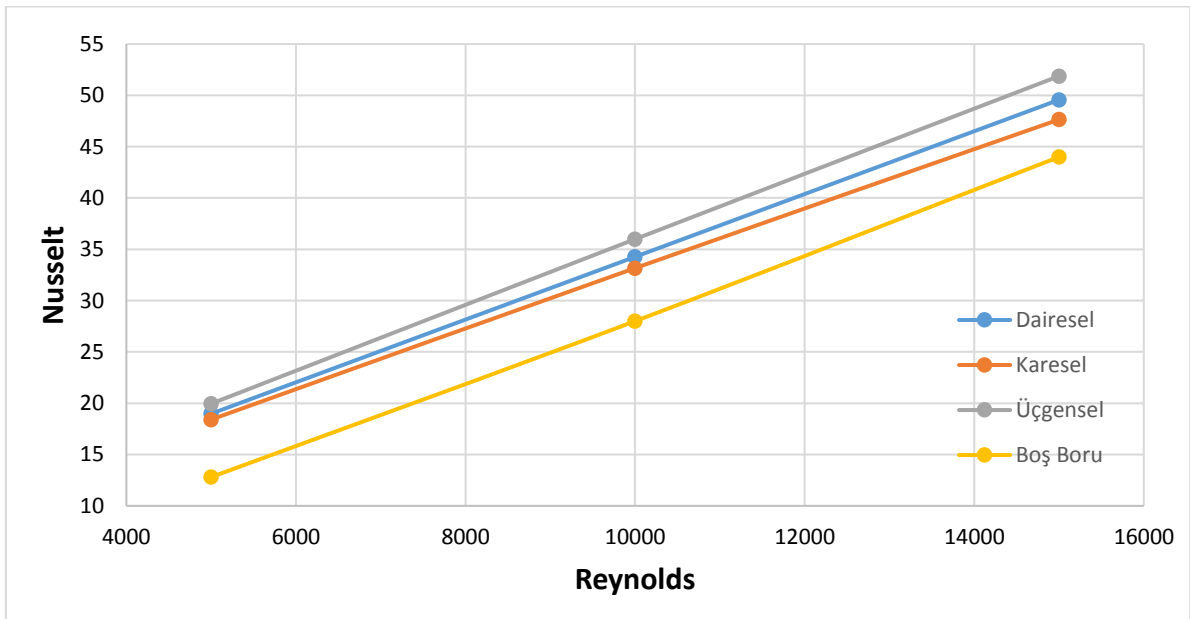
şeklinde ifade edilebilir. Ayrıca çalışmanın CFD analizlerinde türbülans modeli “k-ε RNG” ile “Enhanced Wall Functions” şartları kullanılmıştır. Çalışmanın ağ yapısı kısmında dairesel, karesel ve üçgensel akış kesitine sahip akış hacimleri için sırasıyla 1615353, 1785662 ve 1916491 adet mesh elemanı kullanılmıştır. Çalışmada bütün geometriler için yaklaşık 400000 adet mesh elemanı ile başlanarak kademeli olarak mesh eleman sayısı artırılmış ve belirtilen sayılara ulaşıldığında “Orthogonal Quality” % 90-% 92 arasında oluşturulmuştur. Bu çalışma için kullanılan mesh görüntüsü ve sonuçların mesh elemanından bağımsızlık analizi sonuçları Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. (a) Üçgensel akış hacmi için mesh görüntüsü, (b) üçgensel model 5000 Reynolds için mesh bağımsızlık analizi.

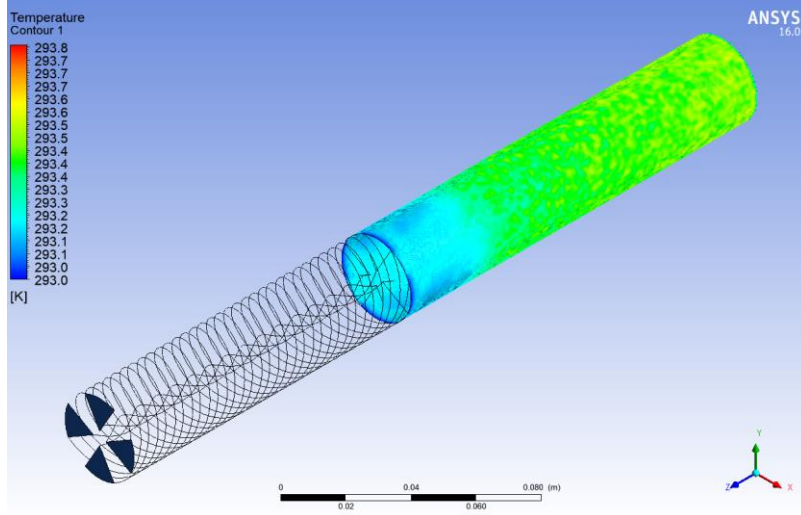
3. Bulgular ve Tartışma

Farklı geometrilerde dönel akışların ısı transferi ve basınç düşüşü karakteristiklerinin incelenmesi amacıyla yapılan bu sayısal çalışmada 9 adet CFD analizi yapılmıştır. Çalışma sonuçlarında dairesel, karesel ve üçgensel kesit alanlarına sahip akış hacimleri için Nusselt sayısının Reynolds sayısı ile oluşturduğu karakteristik Şekil 3'te verilmiştir.

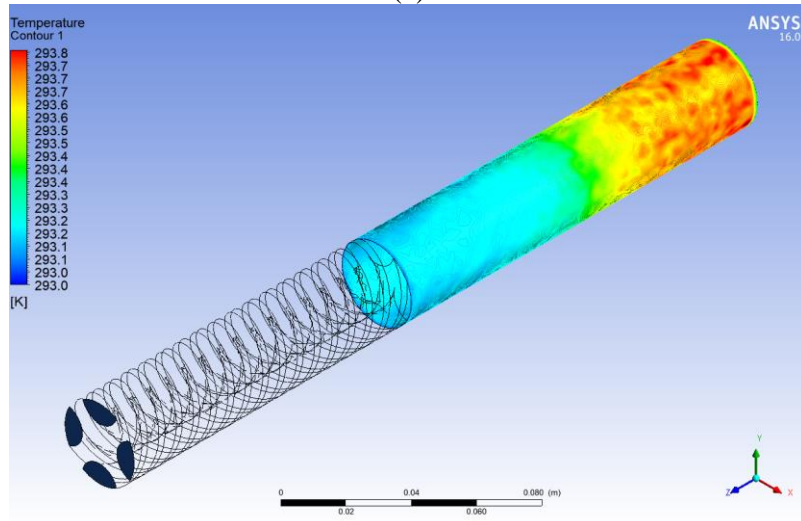


Şekil 3. (a) Farklı Reynolds sayıları için farklı akış geometrilerinin ısı transferi performansları.

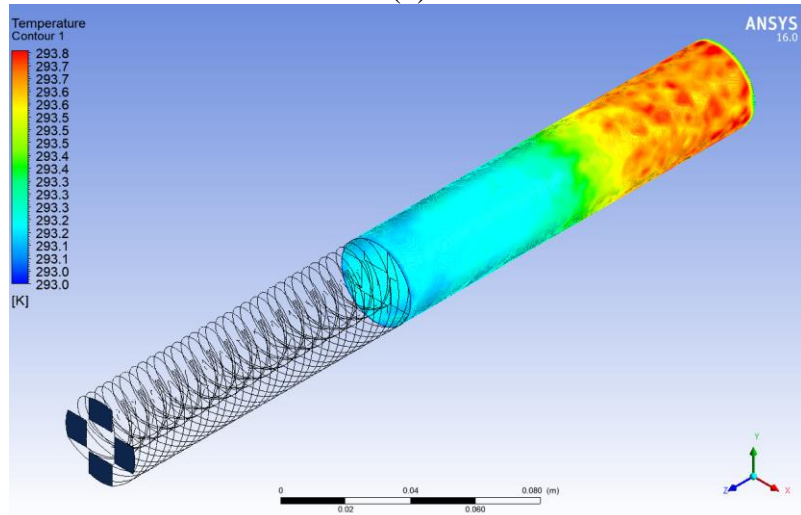
Dairesel yatay boruda boru içerisine farklı bir eleman yerleştirmeden borunun giriş kısmından akışa girdap kazandırarak ekstra bir türbülans sağlamak amacıyla yapılan bu çalışmada elde edilen ısı transferi performansları Şekil 3'te görülmektedir. Şekil 3 incelendiğinde en iyi ısı transferinin üçgensel akış geometrisinde ortaya çıktığı görülmektedir.



(a)



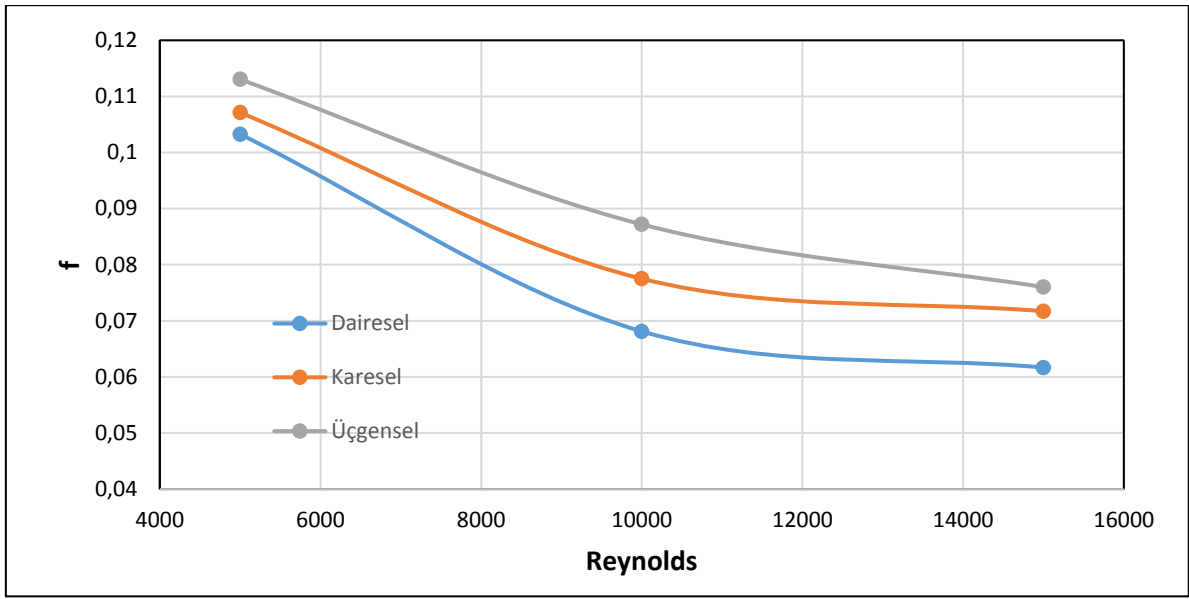
(b)



(c)

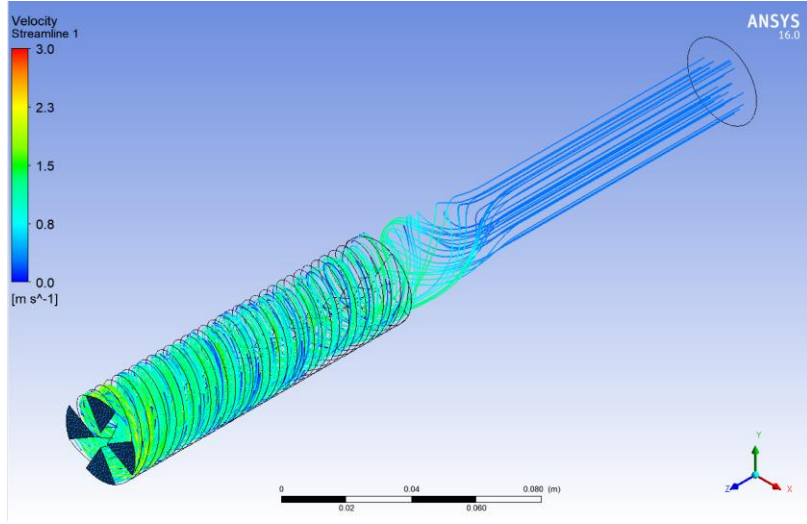
Şekil 4. Farklı akış geometrilerinde test bölgesi yüzey sıcaklıkları (a) Üçgenel (b) Dairesel (c) Karesel.

Şekil 3 göz önünde bulundurularak Şekil 4 incelendiğinde üçgensel akış kesitine sahip olan analizlerde en yüksek Nusselt sayısının en iyi soğutma performansına sahip olduğu görülmektedir. Bu soğutma performansını sırasıyla dairesel ve karesel akış kesitine sahip geometri izlemektedir. Üçgensel akış kesitinin diğer akış kesit geometrilerine nispeten daha iyi bir soğutma performansı göstermesinin temel sebebinin test bölgesi olan boru ekseninde keskin köşelere sahip üçgensel akışın daha yüksek türbülansa ve basınç düşüşüne sebep olarak ısı transferini diğer geometrilere kıyasla yüksek bir seviyeye getirmesidir. Bu durum Şekil 5 incelendiğinde de görülmektedir. Şekil 5'te farklı akış kesit geometrilerinde Reynolds sayısının artışıyla birlikte sürtünme katsayısı görülmektedir.

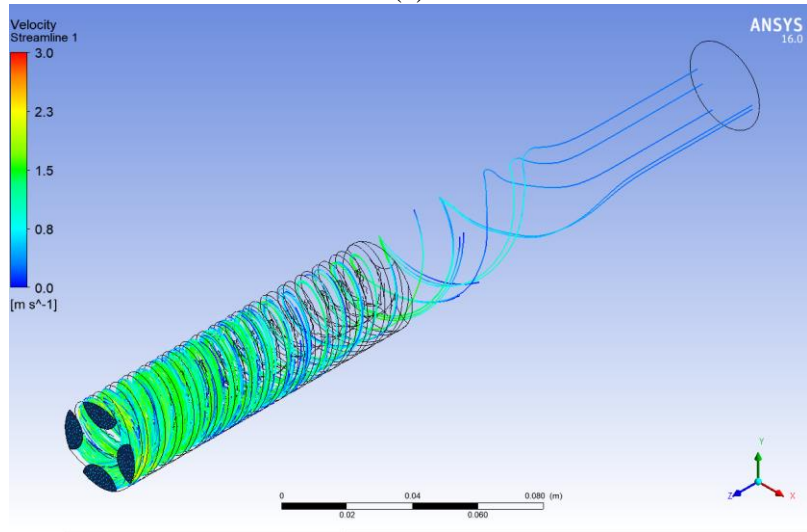


Şekil 5. Farklı Reynolds sayılarında akış geometrilerinin oluşturduğu sürtünme katsayıları.

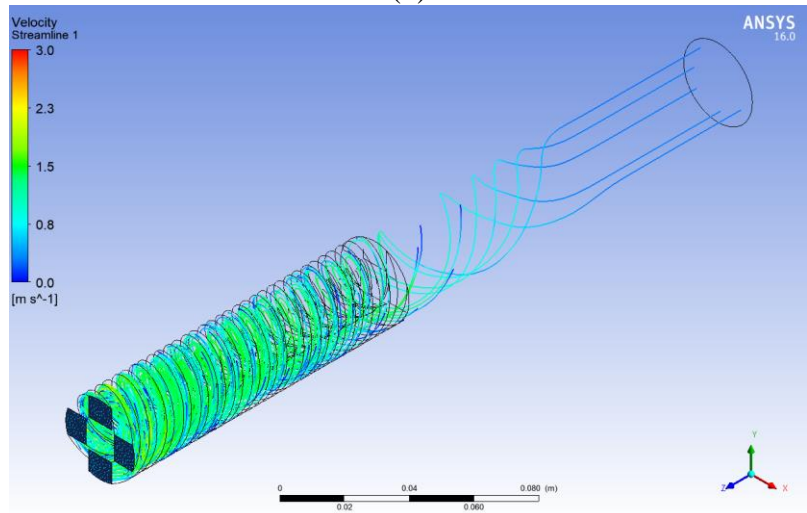
Şekil 5 incelendiğinde en yüksek ısı transferi performansına sahip olan üçgensel kesitli akış geometrisinin diğer geometrilere kıyasla daha yüksek bir basınç düşüşü oluşturduğu görülmektedir. Dairesel kesitli akış geometrisi ise en düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Dairesel kesitli akış geometrisinin en düşük sürtünme katsayısına sahip olmasının temel sebebi ise oval bir yapıya sahip olması ve keskin köşe noktaları bulundurmamasıdır. Şekil 6'da farklı akış kesit geometrileri için akım iplikçikleri görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. Farklı akış kesit geometrileri için akım iplikçikleri (a) Üçgensel (b) Dairesel (c) Karesel.

Şekil 6 incelendiğinde üçgensel akış kesiti geometrisine sahip olan akış için aynı şartlar altında test bölgesi girişinde daha yüksek bir türbülans oluştuğu görülmektedir. Şekil 5'te verilen sürtünme katsayısı eğrisinde üçgensel akış geometrisinin nispeten daha yüksek bir sürtünmeye sahip olması

test bölgesi girişinde daha yüksek bir çalkantı oluşturması sebebiyledir. Bu çalkantı ise ısı transferi performansının yüksek olmasının temel sebebi olarak ortaya konulabilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, yatay bir borudaki ısı transferi ve basınç düşüşü karakteristikleri akışa dışarıdan bir girdap kazandırarak CFD ortamında analiz edilmiştir. Sayısal modelleme kararlı hal koşullarında ve k-ε türbülans modeli ile yapılmıştır. Üç farklı Reynolds sayısında farklı akış geometrileri ve boş boru için analiz sonuçları ortaya konulmuştur. Çalışma sonuçlarına göre en iyi ısı transferi performansı üçgenel geometriye sahip olan akışta gerçekleşmiştir. Boş boruya kıyasla üçgenel akış kesitine sahip geometri kullanıldığında Nusselt sayısında yaklaşık %17.9 iyileşme olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sürtünme faktörü açısından ise en yüksek basınç kaybı değerinin 5000 Reynolds değerinde üçgenel kesit geometrisinde olduğu, ortalama olarak ise üçgenel kesitli geometrideki sürtünme faktörü değerinin dairesel kesitli geometriye göre %18,53 fazla olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, yatay borulardaki ısı transferi uygulamalarında boru içerisine müdahale etmeden akışa dışarıdan bir girdap kazandırmanın ısı transferi karakteristiklerine olumlu bir etki sağladığı belirlenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Algifri, A.ve ark., (1988). Heat transfer in turbulent decaying swirl flow in a circular pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 31(8), 1563-1568.
- Aydin, O.ve ark., (2014). An experimental study on the decaying swirl flow in a tube. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 55, 22-28.

- Bali, T.ve ark., (2014). Experimental investigation of decaying swirl flow through a circular pipe for binary combination of vortex generators. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 53, 174-179.
- Bergles, A. (1997). Heat transfer enhancement—the encouragement and accommodation of high heat fluxes.
- Bilen, K.ve ark., (2022). Thermo-hydraulic performance of tube with decaying swirl flow generators. *Applied thermal engineering*, 200, 117643.
- Chen, B.ve ark., (2016). Fluid dynamics and heat transfer investigations of swirling decaying flow in an annular pipe Part 2: Fluid flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 97, 1012-1028.
- Eiamsa-Ard, S.ve ark., (2012). Decaying swirl flow in round tubes with short-length twisted tapes. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39(5), 649-656.
- Farias, N.ve ark., (2001). Finite element simulation of mass transfer in laminar swirling decaying flow induced by means of a tangential inlet in an annulus. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 190(35-36), 4713-4731.
- Liu, S.ve ark., (2013). A comprehensive review on passive heat transfer enhancements in pipe exchangers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 64-81.
- Saqr, K. M.ve ark., (2014). Effects of swirl intensity on heat transfer and entropy generation in turbulent decaying swirl flow. *Applied thermal engineering*, 70(1), 486-493.
- Siddique, H.ve ark., (2016). *Effect of swirl flow on heat transfer characteristics in a circular pipe*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- Widmann, J. F.ve ark., (2000). Aerodynamic study of a vane-cascade swirl generator. *Chemical Engineering Science*, 55(22), 5311-5320.
- Yeşildal, F. (2021). Numerical Optimization of Heat Transfer Parameters in a Pipe with Decaying Swirl Flow Generators Using Response Surface Methodology. *International Journal of Innovative Research and Reviews*, 5(2), 9-14.
- Yilmaz, M.ve ark., (1999). Enhancement of heat transfer by turbulent decaying swirl flow. *Energy conversion and management*, 40(13), 1365-1376.
- Zhang, J.ve ark., (2003). Simulation of swirling turbulent flows and heat transfer in an annular duct. *Numerical Heat Transfer: Part A: Applications*, 44(6), 591-609.

Investigation and Analysis of Meteorological Factors of Energy Generation According to Feasibility in Medium Capacity Hydroelectric Power Plants

Atılğan ALTINKÖK^{1*}, Betül DEMİR², Sevgi ALTINKÖK³

Abstract

In this study, medium capacity hydroelectric power plant (HPP) class was investigated and Yumrutepe HPP case was studied in this power plant class. For this purpose, the effects of parameters, such as energy generation realized of Yumrutepe hydroelectric power plant, monthly average partial pressure, temperature, relative humidity, rainfall and the mass flow rate of water passing through turbines, on the efficiency and capacity factor of the Hydroelectric power plant was calculated between 2018-2019 years. The data produced by these parameters were compared with the data in the feasibility study of the Yumrutepe hydroelectric power plant and investigated. These parameters were found to be very effective, and according to these results the highest real energy generation was achieved in March with 5932 MW and the lowest actual energy generation was in September with 782 MW. When the efficiency of energy generation is analyzed, it is calculated that the most energy generation is in December, not in March in 2018. Thus, it was concluded that high energy generation in the hydroelectric power plant generally does not create much efficiency. It was found that the capacity factor, which is known to decrease the energy generation cost per KWh with the increase, has the highest value in March with 55% and the lowest in September with 7%. Thus, it has been proved that energy factor and change of capacity factor is directly proportional.

Keywords: Medium capacity Hydroelectric power plant, hydropower energy generation, energy efficiency, capacity factor, Yumrutepe HES

Orta Kapasiteli Hidroelektrik Santrallerinde Fizibiliteye Göre Verilen Enerji Üretiminde Meteorolojik Faktörlerin İncelenmesi ve Analizi

Öz

Bu çalışmada, Orta kapasiteli Hidroelektrik santral (HES) sınıfında inceleme yapılmış olup bu santral sınıfında yer alan Yumrutepe HES örneği üzerinde çalışıldı. Bu amaçla, 2018-2019 yılları arasında Yumrutepe hidroelektrik santralinin gerçekleşen enerji üretimi, aylık ortalama aktüel basınç, sıcaklık, nispi nem, yağış miktarı ve türbinlerden geçen debi miktarı gibi parametrelerin bu hidroelektrik santralin üzerindeki üretimine etkileri, verimliliği ve kapasite faktörünün hesaplanması yapıldı. Kullanılan bu parametreler yardımıyla üretilen veriler Yumrutepe hidroelektrik santralin fizibilite raporundaki veriler ile karşılaştırılarak incelendi. Söz konusu parametrelerin oldukça etkili olduğu görülmüş olup ve bu sonuçlara göre en yüksek gerçekleşen enerji üretimi 5932 MWh ile Mart ayında ve en düşük 782MWh ile Eylül ayında gerçekleşti. Enerji üretiminin verimliliğine bakıldığında 2018 yılı içerisinde en fazla üretimin olduğu Mart ayında değil Aralık ayında olduğu hesaplandı. Bu sonuca göre, HES'te enerji üretiminin fazla olmasının çok verimlilik oluşturmadığı sonucuna varıldı. Artışı ile KWh başına üretim maliyetini düşürdüğü bilinen kapasite faktörünün en yüksek değeri %55 ile Mart ayında aldığı ve en düşük %7 ile Eylül ayında olduğu yapılan hesaplamalar sonucu bulundu. Böylece enerji üretimi ile kapasite faktörü değişiminin doğru orantılı olduğu ispatlandı.

Anahtar kelimeler: Orta kapasiteli hidroelektrik santral, enerji üretimi, enerji verimliliği, kapasite faktörü, Yumrutepe HES

¹National Defense University, Turkish Naval Academy, Electrical and Electronics Engineering, Istanbul, Turkey, aaltinkok@dho.edu.tr

²Giresun University, Energy systems Engineering, Giresun, Turkey, betuldemir2894@gmail.com

³Kocaeli University, Energy systems Engineering, Kocaeli, Turkey, 216171003@kocaeli.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-0548-4361> ²<https://orcid.org/0000-0002-2809-5529> ³<https://orcid.org/0000-0001-8758-8174>

1. Introduction

Demand for energy has started to increase with the increase in population, developing technology and industrialization in the world. Energy is important in terms of development, development and economy of countries and researches have accelerated in order to obtain energy in a clean, cheap and easy way. In order to meet the energy deficit, it was met with the energy obtained from fossil fuels, but due to the effects such as the exhaustion of fossil-based fuels and the amount of CO₂ it increases in the atmosphere, the tendency to renewable energy has started, and it has started to grow rapidly by investing in renewable energy with the developing industry and technology. Hydroelectric power plants (HPP) are the power plants that are widely preferred especially in terms of renewable energy sources (Sims, 1991). Today, 75.5% of the current electricity generation share in the world is produced from non-renewable energy sources and 24.5% from renewable energy sources. Among renewable resources, hydroelectric energy stands out with the largest share of 16.6% (BP Statistical Review of World Energy, 2021).

As in the world, the need for energy in our country has increased in parallel with the developing industry and technology. However, although Turkey is a rich country in renewable energy resources, it imports most of the energy needs from foreign countries. In order to reduce imports and to close the energy gap to some extent, investments in energy resources have increased, and interest in renewable energy, which is less harmful to the environment and is economically viable, and this sector has started to grow. Among other countries that added new capacity in 2020, Turkey added more than 1 GW (International Hydropower Association, 2021).

Among the reasons for its preference, it is a clean energy in terms of its low installation and operating costs due to the fact that it does not need any raw materials such as fossil fuels, and also that it does not send harmful substances to the atmosphere during energy generation. Compared to other energy sources, it has a long operating life, low operating costs and high efficiency. Considering its contribution to the country, in this study, hydroelectric power plant was studied. By taking the example of Giresun province Yumrutepe HPP, which is a Medium Hydroelectric Power Plant, the data made according to feasibility report were compared with the one-year data between 2018-2019. In addition, there are a few studies about effect of meteorological factors which average partial pressure, temperature, relative humidity, rainfall (Hasan et al, Huang et al.). These factors are also studied.

2. Materials and Methods

2.1. Information and Operation of Yumrutepe Hydroelectric Power Plant

Yumrutepe Hydroelectric Power Plant was established on the Aksu Stream within the borders of Giresun province in the Eastern Black Sea region and it produces and distributes the energy with the interconnected system to all of Turkey. Yumrutepe Hydroelectric Power Plant is the regulator area where water first comes and starts to accumulate for energy generation. The water accumulating at certain elevation values in the regulator area passes through the grids and passes into the transmission tunnel. This HPP regulator area is shown in Figure 1.



Figure 1. Yumrutepe HPP Regulator Area

According to the water use agreement, the amount of water to be released from the fish pass is prepared by the General Directorate of State Hydraulic Works (DSI) based on 10-year flow measurements and the values are determined monthly. Life water monitoring is confirmed by the Flow Observation Station (AGI) of the board and is periodically inspected by the General Directorate of State Hydraulic Works (DSI) and the Nature Conservation and National Parks Directorate. In case of non-compliance with the water use agreement, penalties are applied. A certain amount of life water must pass through the fish passage in order for the creatures in the stream bed to survive. In cases where the fish pass is not sufficient, the missing amount is completed from the Gravel Passage cover. The monthly life water amounts given for Yumrutepe HPP are shown in Table 1 according to the Feasibility report.

Table 1. Yumrutepe HPP monthly life water amount

Month	Monthly Amount of Lifeblood (m ³ /sn)
January	1,714 (49 cm)
February	1,714 (49 cm)
March	2,412 (57 cm)
April	3,870 (77 cm)
May	3,870 (77 cm)
June	2,412 (57 cm)
July	1,714 (49 cm)
August	1,714 (49 cm)
September	1,714 (49 cm)
October	1,714 (49 cm)
November	1,714 (49 cm)
December	1,714 (49 cm)

There are three turbines belonging to Andritz Hydro company, which produces commercially electricity at Yumrutepe HPP. These are called Unit 1, Unit 2, and Unit 3. Values such as turbine power, speed, amount of water discharged per second and generator voltage, power factors, operating frequency and current of these operating units of Yumrutepe HPP are given in Table 2.

Table 2. Yumrutepe HPP turbine and synchronous generator information

Generator	Unit 1	Unit 2	Unit 3
Power (kW)	9958 kW	3333 kW	1722 kW
Speed (rpm)	428,6 rpm	600 rpm	1000 rpm
Voltage (kV)	6,3 kV	6,3 kV	6,3 kV
Discarded Water (m ³ /s)	23,25 m ³ /s	7,75 m ³ /s	4 m ³ /s
Power Factor(Inductive)	0,85	0,85	0,85
Frequency	50 Hz	50 Hz	50 Hz
Current (A)	1074 A	359,3 A	185,7 A

2.2. Giresun Turkish State Meteorological Service (MGM) Data

The data of the monthly average actual pressure (hPa), average temperature (°C), average relative humidity (%) and average precipitation amount (kg/m²) in the atmosphere between the years

2018-2019 in the research findings section are by the MGM. Monthly data is obtained from the automatic meteorological observation station (OMGI) located in the Kümbet plateau.

The monthly average actual pressure values in the atmosphere for 2018 are shown in Table 3. The monthly average temperature change is given in Table 4 and the monthly relative humidity values in the atmosphere are shown in Table 5. Finally, the monthly average precipitation amount, which is the most important factor affecting the amount of energy generation, is given in detail in Table 6.

Table 3. Average monthly actual pressure (hPa)

Year/Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2018	823,8	823,5	821,9	826,9	825,8	825,4	825,3	827,2	829,4	830,5	828,8	824,6

Table 4. Monthly average temperature (°C)

Year/Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2018	-0,1	2,6	5,2	8,1	11,3	13,7	15,0	14,6	12,4	10,4	3,7	0,1

Table 5. Monthly average relative humidity (%)

Year/Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2018	75,3	68,8	69,1	58,6	77,7	85,1	91,3	88,7	84,5	75,1	82,4	82,8

Table 6. Average monthly precipitation (kg/m²)

Year/Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2018	118,5	14,2	86,1	36,7	160,5	74,0	63,5	24,8	59,1	143,8	28,3	73,1

2.3. HPP Electricity Generation Efficiency

In HPP, hydraulic energy is obtained by converting the potential energy of water into kinetic energy. This hydraulic energy is first converted into mechanical energy in turbines and then into electrical energy by means of generators. The head and flow rate affecting the power to be obtained in the power plants are the most important parameters in calculating the efficiency of the power plants. While calculating efficiency, hydraulic power must be calculated first. Equation (1) shows the hydraulic power.

$$P_a = \mu\rho Qgh \quad (1)$$

Thus the efficiency;

$$\mu = P_a / \rho Q g h \quad (2)$$

P_a = Actual Energy Generation Amount (W), μ = efficiency, ρ = Density of water (kg/m^3),

Q = Flow rate of the water coming to the turbine (m^3/sec),

g = Gravity acceleration (m/s^2), h = net head (m)

Table 7. It shows the average values of the flow, which is a variable parameter, according to the months. These values were obtained from Yumrutepe power plant with Supervisory Control and Data Acquisition (SCADA) system. Here, while calculating efficiency by months, Table 8 is used. In addition, ρ , g and h values are taken as constant in the theoretical calculation.

Table 7. Monthly variation of average water flow

$\rho = 1 \text{ kg/m}^3, g = 9,81 \text{ m/s}^2, h=48 \text{ m}$	
Month	Flow (m^3/sn)
January	8,02
February	10,97
March	18,05
April	12,55
May	15,93
June	10,85
July	4,43
August	3,01
September	2,63
October	6,35
November	7,48
December	12,97

Table 8. It shows the monthly productivity values calculated using Equation (2) for the average flow values according to the actual energy generation.

Table 8. Monthly efficiency value

Month	Actual Energy Generation(MWh)	Efficiency (μ) %
January	2706	71,65
February	3199	61,92
March	5932	69,79
April	3748	63,42
May	5385	71,79
June	3487	68,25
July	1503	72,05
August	890	62,35
September	782	63,15
October	2139	71,54
November	2464	69,96
December	4394	71,95

2.4. Capacity Factor

Capacity factor (C_F) is one of the most important parameters in the efficiency of power plants. The net capacity factor (C_F) of a power plant is the ratio of its actual energy generation to its generation at full capacity over a certain period of time. Capacity factors also vary widely depending on the type of fuel used and the design of the power plant. The importance of the capacity factor has been confirmed by the International Energy Agency (IEA) and it has been published that increasing the capacity factor reduces the energy cost per kWh (International Energy Agency Hydropower Agreement, 2000). Although the world averages are between 40-50%, the capacity factor can also take values between 0-100% according to the impact factors.

As seen in Table 9, according to the latest data of Energy Information Administration (EIA), while there was not much change in other power plant types between 2013 and 2018, the capacity factor of hydroelectric power plants showed an increasing trend (Energy Information Administration, 2019).

Table 9. Capacity factor of different types of power plants between 2013-2018 (EIA, 2019).

YEAR	Nuclear	Hydroelectric	Photovoltaic	Wind	Biomass	Geothermal
2013	89,9%	38,9%	Veri Yok	32,4%	68,9%	73,6%
2014	91,7%	37,3%	25,9%	34,0%	68,9%	74,0%
2015	92,3%	35,8%	25,8%	32,2%	68,7%	74,3%
2016	92,3%	38,2%	25,1%	34,5%	69,7%	73,9%
2017	92,2%	43,1%	25,7%	34,6%	68,0%	74,0%
2018	92,6%	42,8%	26,1%	37,4%	73,3%	77,3%

HPP capacity factor is found by dividing the amount of energy produced by the HPP in a period to the amount of energy produced by the HPP at full capacity.

$$\% C_F = \frac{MW \times Hour}{(30 \text{ Days}) \times \left(\frac{24 \text{ Hours}}{\text{Day}}\right) \times MW} \quad (3)$$

There are many reasons that affect capacity factors. The first of these is that the HPP is out of service or operating at low capacity for a while due to equipment failure or routine maintenance. This is the main reason for the unused capacity of power plants. Some power stations have the lowest cost per unit of electricity because they are designed for maximum efficiency and are constantly operated at high efficiency.

The second reason why a facility has a capacity factor of less than 100% is that efficiency is constrained to economize energy generation because electricity is not needed or because the price of electricity is low in the intraday market. This is the advantage of having a structure that can reduce and increase the energy generation of hydroelectric power plants according to demand. In such cases, it is not economical to operate the power plant at full capacity and causes waste of energy.

A third reason is a variant of the latter: operators of a hydroelectric power station can increase generating capacity by adding more generator units. Thus, since the water remains unchanged, a higher energy generation is achieved despite the lower capacity factor. In HPPs, it can be ensured that they sell more electricity by producing more electricity during peak hours of electricity demand and therefore at the highest spot price.

There is also a fourth reason for unused capacity. Normally, the plant can produce electricity, but there may not be enough water. For example, the energy generation of a hydroelectric power station may also be affected by requirements such as whether the water level is too high or low and to provide water for fish in the water stream.

3. Research Findings and Discussion

3.1. Energy Generation of Yumrutepe HPP 2018 Feasibility

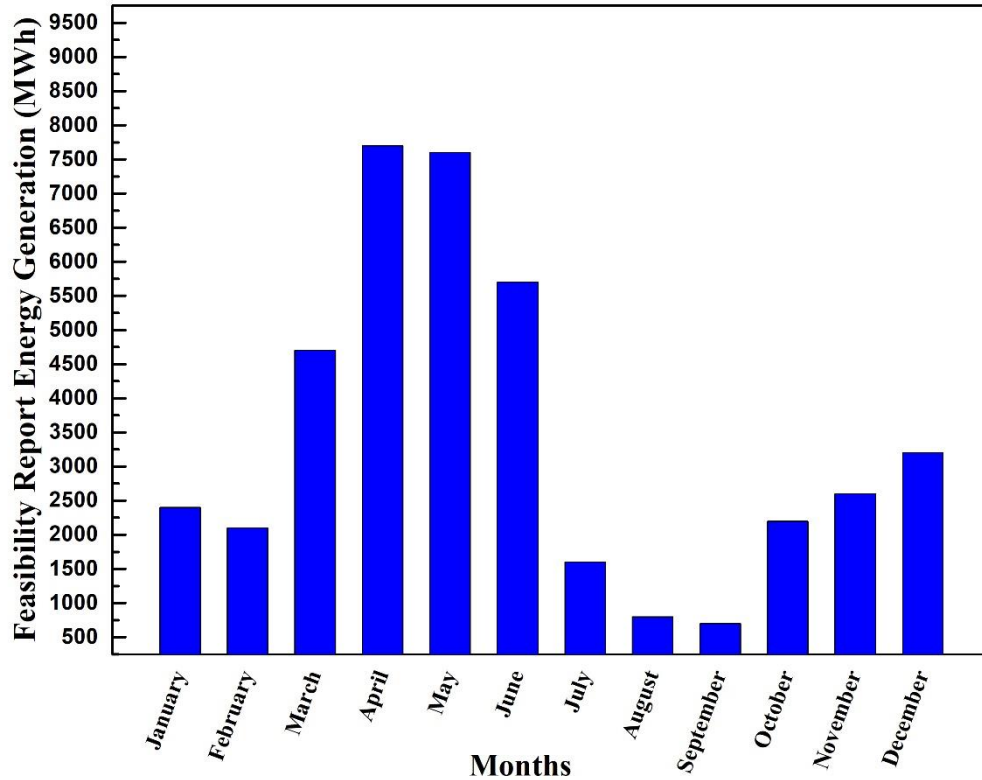


Figure 2. Yumrutepe HPP energy generation feasibility report monthly distribution chart

Figure 2 shows the monthly feasibility energy generation amounts in Yumrutepe HPP installation. The months of April and May, when the energy generation amount will reach the highest levels due to the melting of snow and the increase in precipitation in the high areas, which is called the flooding period in terms of energy generation, and the months of August and September when the energy generation is at its lowest levels due to seasonal low precipitation is calculated in the Figure 2. According to the feasibility report, the energy generation values are seen as the maximum value of 7700 MWh in April and the minimum value of 700 MWh in September.

3.2 Yumrutepe HPP 2018 Realized Energy Generation

In the Figure 3., it is seen that the energy generation realized in 2018 was 5932 MWh, which is highest energy generation, in March, although the month of May is compatible with feasibility. As a result of the melting of snow together with heavy snowfall falling on high areas, the energy generation was higher than feasibility in March. The lowest energy generation was realized in August and September as stated in the report, in accordance with the feasibility reports.

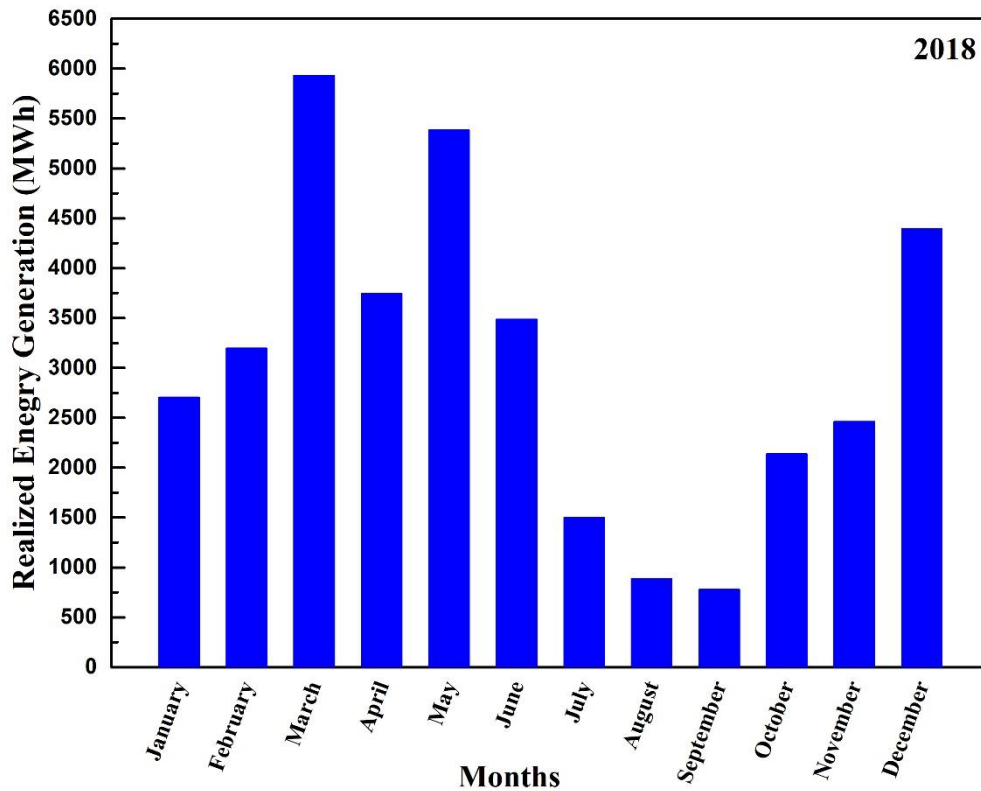


Figure 3. Distribution chart of realized energy generation by months

3.3. The Relationship of the Realized Energy Generation of Yumrutepe HPP with the Average Actual Pressure

The monthly average current pressure data is taken from Giresun Meteorology Station Directorate, showed in the Table 3. Using this data, Figure 4. was created and the monthly change was shown with the inset graph. According to these data, when the energy generation of Yumrutepe HPP in 2018 is compared, it is seen that the actual pressure was at the lowest level in March, namely 821.9 hPa, and the energy generation realized in March reached a maximum of 5932 MWh. As of

July, with the increase in the average actual pressure, a decrease is observed in the energy generation amount, and it is observed that the lowest energy generation was realized as 782 MWh in September.

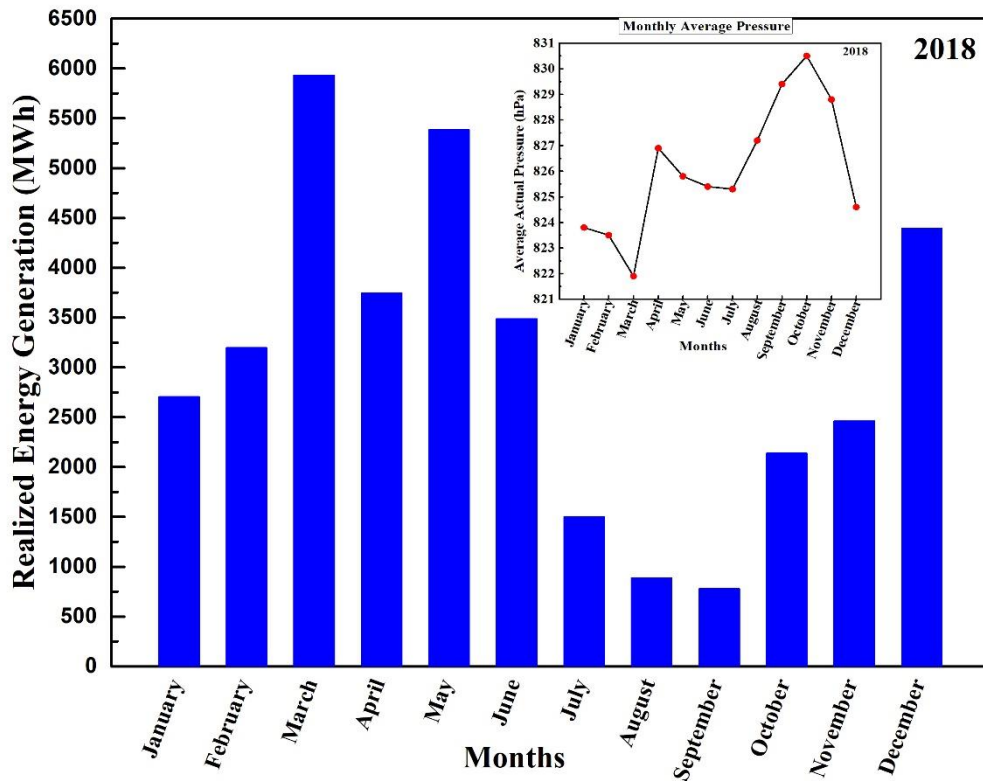


Figure 4. Distribution chart of the realized energy generation according to the average actual pressure. Inset: Variation of monthly average pressure according to months

In Figure 5, the effect of the monthly variation of the average actual pressure in 2018 on energy generation is shown. When this effect is examined, it is seen that the average current pressure was 821.9 hPa in March, the highest energy generation of this year, and the increase in the average current pressure of 826.9 hPa decreased the energy generation in April. On the other hand, in May, energy generation increased again with the decrease in the average current pressure. Even though there is a decrease in the average actual pressure since October and the increase in energy generation due to other effect parameters (temperature, precipitation amount, etc.), the monthly actual pressure of the average actual pressure appears in the monthly energy generation graph.

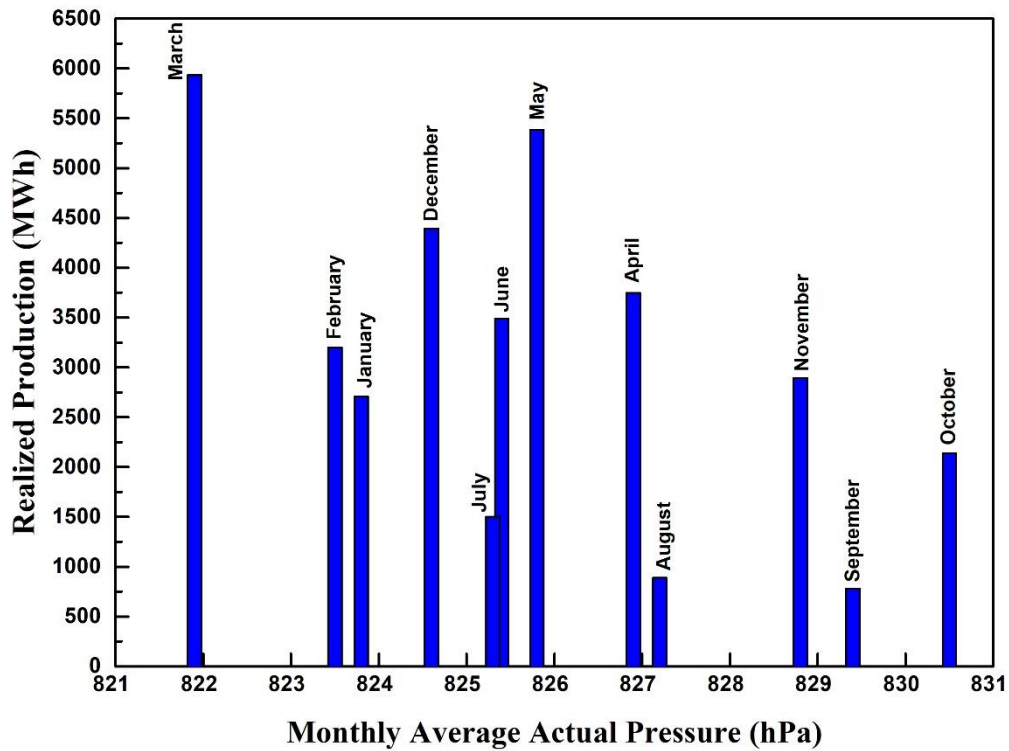


Figure 5. Yumrutepe HPP monthly realized energy generation according to average realized pressure.

3.4. Yumrutepe HPP Realized Energy Generation and Average Temperature

Figure 6, prepared with the data in Table 4., shows the monthly variation of the electricity produced in 2018 and the inset in this graph shows the monthly average temperature change. When the monthly temperature graph on the inset is examined, the energy generation was 2700 MWh and above due to low temperatures and snowfalls in January, February, and December. With the increase in temperature, the snow started to melt, and energy generation reached its maximum in March. With the more increase in temperature levels from June onwards, there are decreases in energy generation, possibly due to low precipitation. With the decreasing in temperatures in October, the amount of energy generation started to increase again.

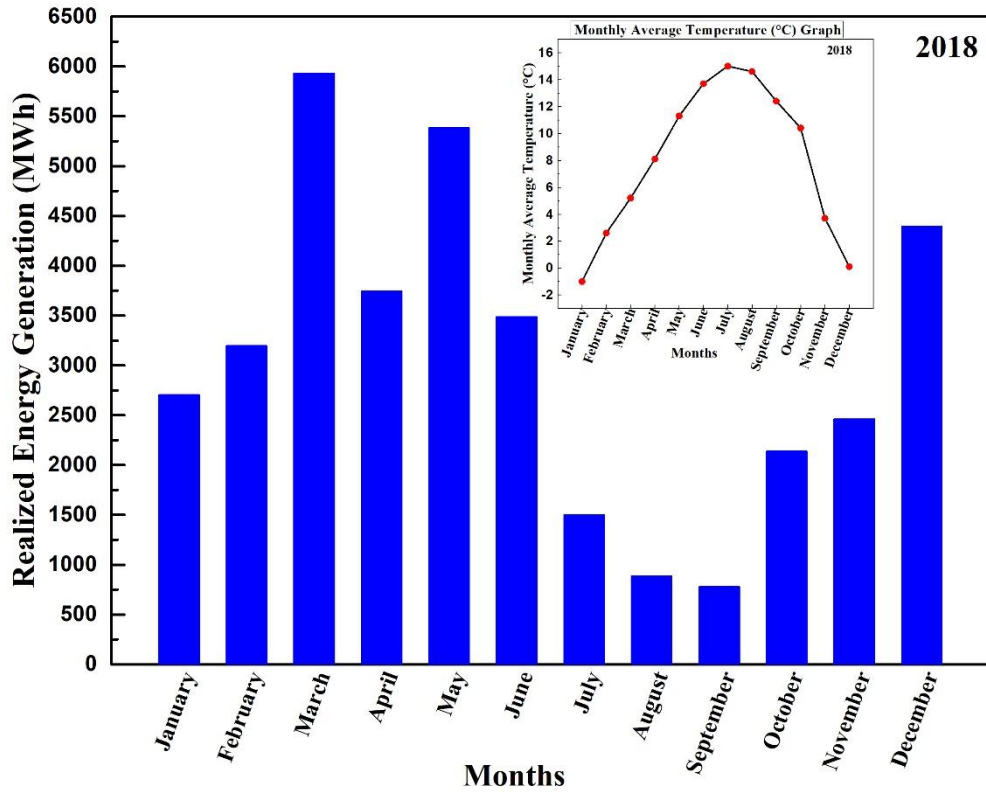


Figure 6. Yumrutepe HPP realized energy generation versus average temperature. Inset: Variation of monthly average temperature according to months

Figure 7. shows that the realized energy generation amounts against the monthly average temperature values. Here, it is seen that the lowest temperature is experienced in January with $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ and there is an increase in energy generation with the increase in temperature since January. Although the temperature was $8.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ in April, a decrease in energy generation was observed compared to March. 3748 MWh was produced in April, probably due to the low rainfall and most of the snow melted at the end of March on the higher levels. The highest average temperature is $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ in July, and 1503 MWh was produced this month.

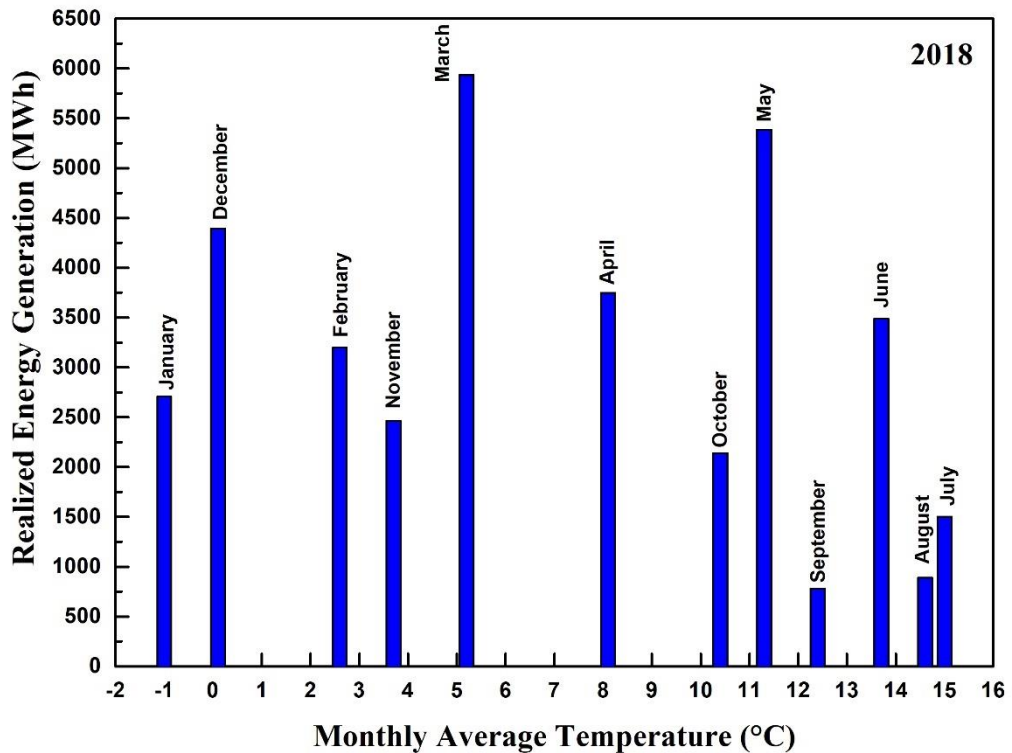


Figure 7 Yumrutepe HPP monthly realized energy generation according to monthly average temperature

3.5. Yumrutepe HPP Realized Energy Generation and Average Relative Humidity

Another often overlooked factor affecting the Energy generation of power plants is the average relative humidity. Figure 8, prepared with the data in Table 5., shows the variation of the actual energy generation with the monthly average relative humidity. When we look at the variation with the monthly average relative humidity in the inset of Figure 8, in March, the month with the highest energy generation, the relative humidity is 69.1%. The lowest energy generation is made in August and September and the average relative humidity is 88.7% and 84.5%, respectively.

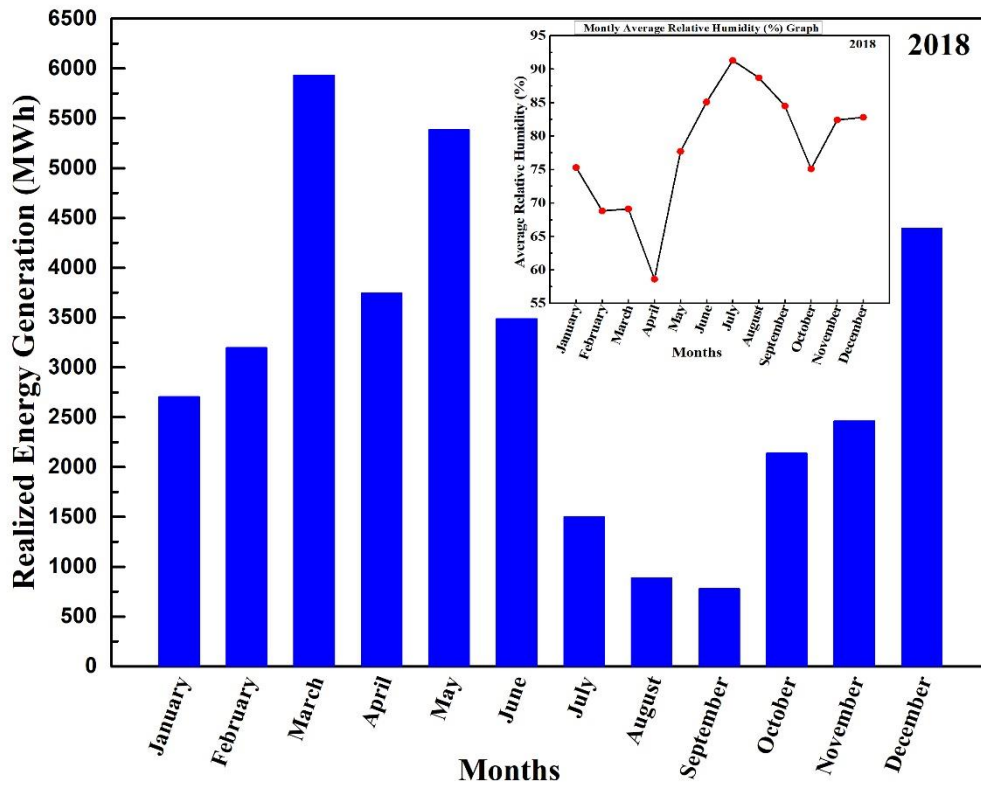


Figure 8. Yumrutepe HPP monthly realized energy generation versus average relative humidity. Inset: Variation of monthly relative humidity according to months

In Figure 9., It shows the energy generation realized against the monthly average relative humidity. Monthly Average Relative humidity was 58.6% in April and energy generation was 3748 MWh in that month. The highest Average Relative Humidity for 2018 is 91.3% in July, and 1503 MWh of energy was produced this month. With 782 MWh energy generation, the relative humidity average remained as 84.5% in September when the energy generation was the lowest.

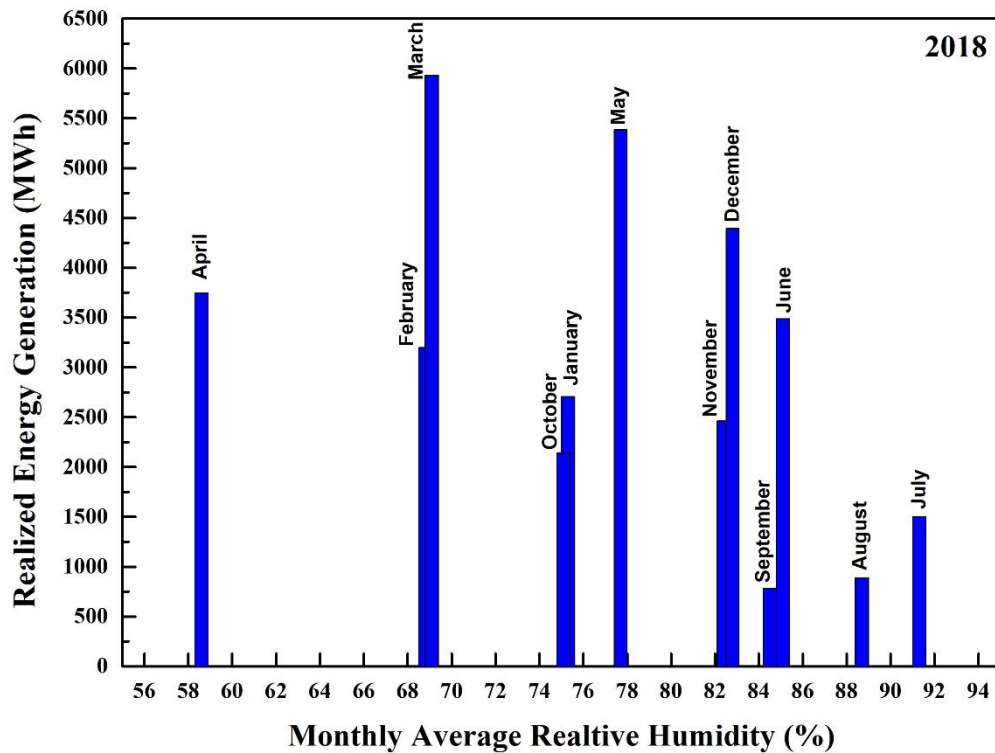


Figure 9. Yumrutepe HPP realized energy generation according to Monthly average relative humidity

3.6. Yumrutepe HPP Realized Energy Generation and Average Precipitation

The effect of the monthly average precipitation amount prepared with the data taken from Table 6. on the actual energy generation is seen in Figure 10. The average precipitation amount in September, which is the minimum energy generation, is 59.1 kg/m^2 . When the second highest energy generation is observed, the amount of precipitation is high compability with the feasibility in May.

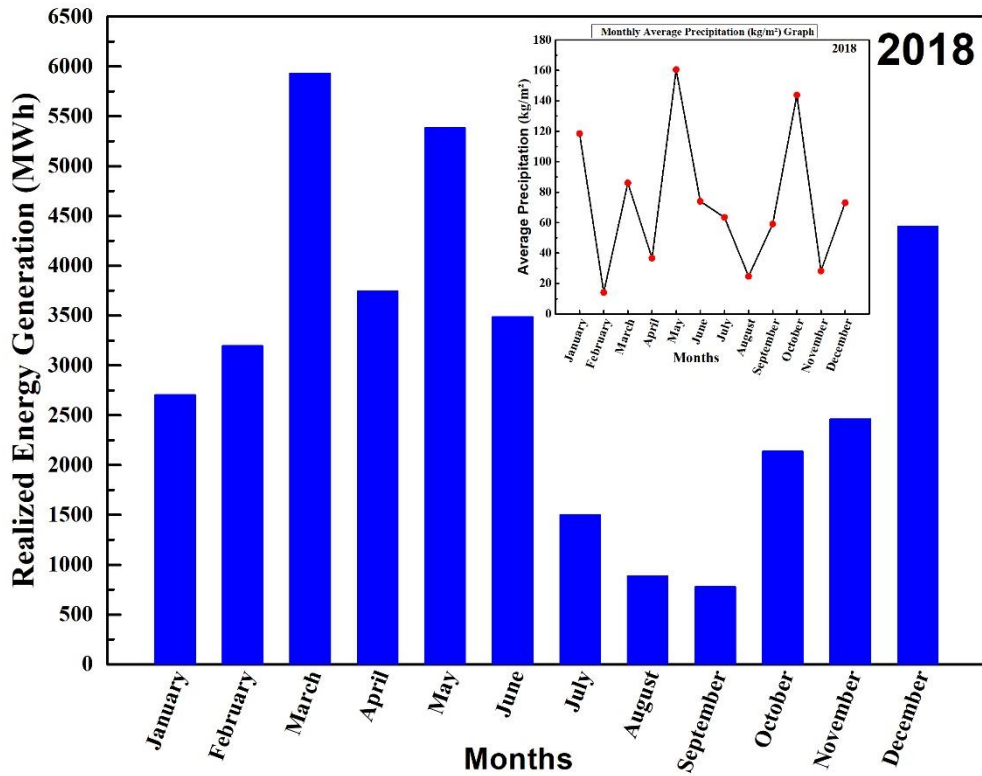


Figure 10. Yumrutepe HPP monthly energy generation versus average precipitation. Inset: Variation of monthly average precipitation according to months

Figure 11. It shows the variation of the actual energy generation to the monthly precipitation amount. The highest average precipitation amount was 160.5 kg/m^2 in May, and energy generation was 5385 MWh. The lowest average rainfall occurred in February and was 14.2 kg/m^2 . In accordance with the rainfall amounting to 24.8 kg/m^2 and 59.1 kg/m^2 , respectively, in August and September. The generation realized as 890 MWh and 782 MWh, the lowest levels in these months. At the end of the low rainy summer season, the amount of precipitation increased suddenly in October and realized energy generation is reached the value of 2139 MWh.

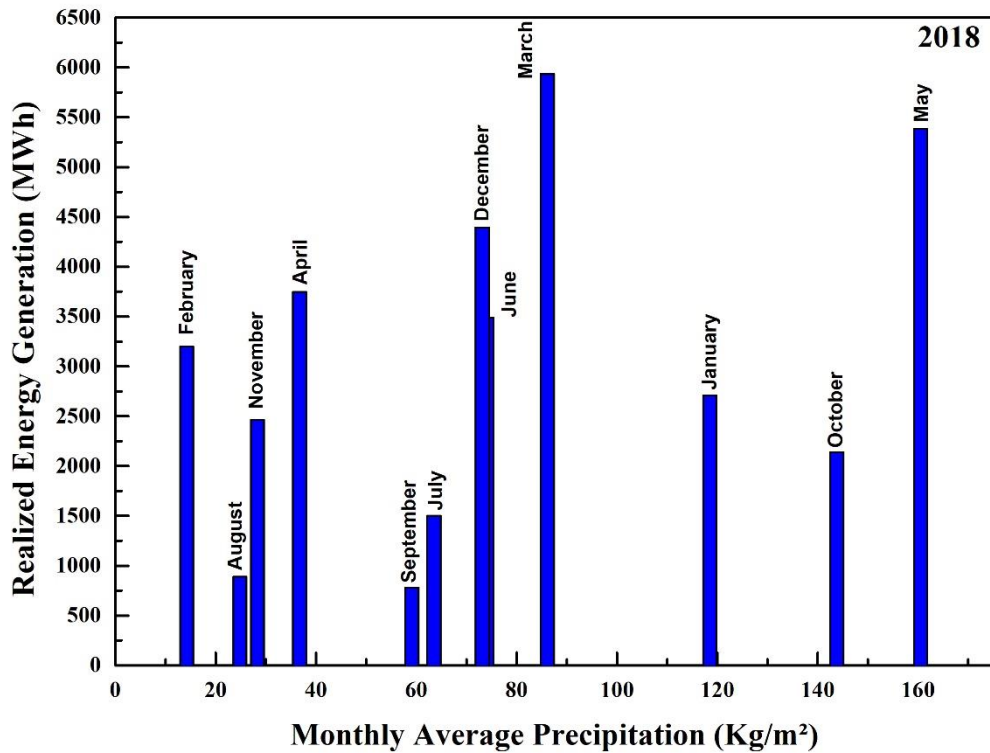


Figure 11. Yumrutepe HPP monthly realized energy generation according to Average monthly precipitation

Table 7. and according to the data in Table 8. Energy generation efficiency of Yumrutepe HEPP between 2018-2019 was calculated and it is shown in Figure 12. Efficiency, which was 71.65% in January, decreased by 61.92%, 69.79% and 63.42% in February, March and April, respectively, but increased again in May, when the second rank energy generation was 71.78%, respectively. reached level. Looking at Figure 12, it is seen that the productivity in 2018 was 72.05% in July. With the decrease in the amount of precipitation after July, the productivity decreases and it reaches the value of 71.53% by increasing as of October when the precipitation amount starts to increase again.

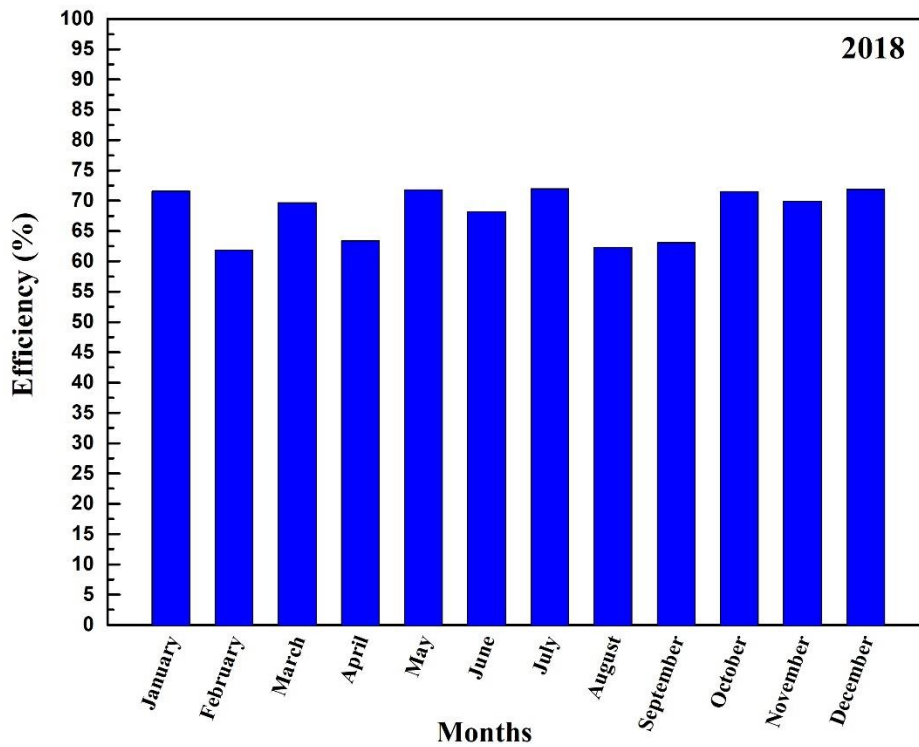


Figure 12. 2018 Yumrutepe hydroelectric energy plant efficiency graph

3.7. Yumrutepe HPP Capacity Factor

Figure 13. It shows the capacity factor values of Yumrutepe HPP between the years 2018-2019, calculated according to Equation 3. While calculating the capacity factor, theoretically, the maximum amount of energy that Yumrutepe HPP can produce monthly if it operates with 3 units for 24 hours is used. Yumrutepe HPP, with an installed capacity of 15 MWh, achieved a maximum energy generation capacity of 55% in March. In May, when the highest amount of precipitation is observed, energy was produced with 50% capacity. The months with the lowest capacity were in August and September with 7% and 8%.

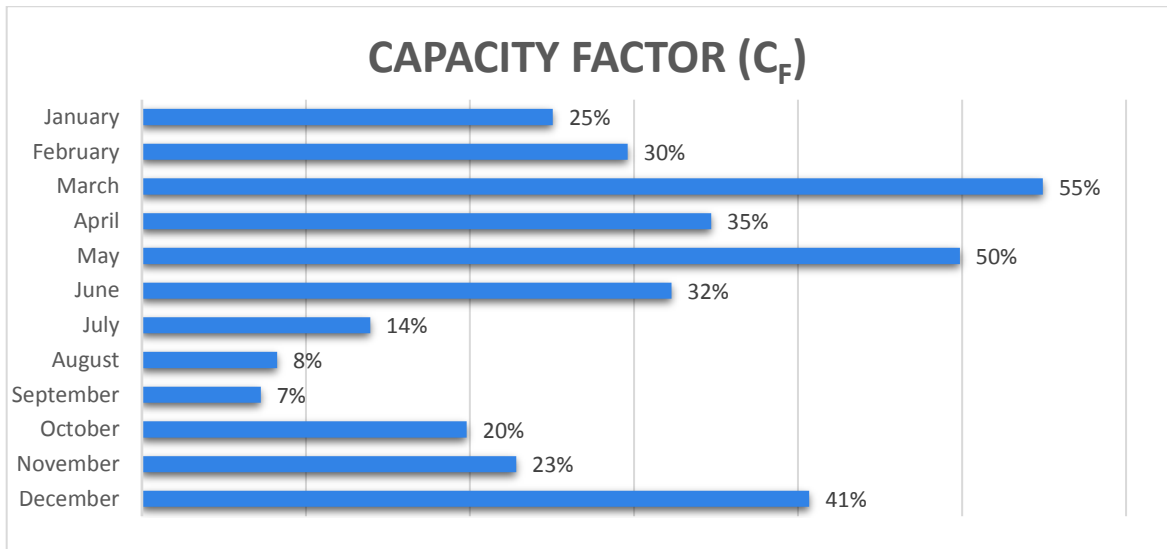


Figure 13. 2018 Yumrutepe HPP monthly capacity factor values

4. Conclusion

Since the most ideal situation was considered in the feasibility report, the energy generation amount was shown as the highest 7700 MWh in April and the lowest 700 MWh in September. The energy generation realized in 2018 showed that the energy generation were approximate in accordance with the feasibility report in the months. For example, the actual value of May, which is calculated as 7600 MWh in the ideal case, is 5385 MWh per month. In March, it reached the maximum energy generation amount and became 5932 MWh. In this month, a energy generation value very different from feasibility was achieved due to the early start of the 2018 flooding period and the low snowfall.

When we investigated the relationship between the monthly average actual pressure in the atmosphere as a general behavior, an increase in energy generation is observed with a decrease in partial pressure, and a decrease in generation with a decrease in pressure. In other words, the current pressure and the energy generation in the HPP are inversely proportional. This is especially true after July, with the actual pressure value rising from 825.3 hPa to the last peak of 830.5 hPa, and there is an obvious decrease in the generation till October. Then, towards the end of the year, there was an increase in energy generation again as the pressure decreased.

The effect of the monthly average temperature on the actual energy generation were analyzed for two period intervals. The first period was divided into the first six months of 2018 and the second period as the last six months of 2018. Here, an increase in energy generation is directly proportional to the average temperature, due to the melting of the snow left over from the winter of 2017 in the first period, which is the exception due to the extra-failure situation in March. In the second period,

which is after July, the average temperature is started to decrease, and the energy generation decreased until October by the effects of temperature in the summer, and then increased again due to atmospheric parameters effects such as the actual pressure in the air, partial humidity, and the amount of precipitation. The energy generation amount was 2706 MWh in January, when the average temperature was minimum with -0.1 °C throughout the year, and it was 1503 MWh in July, when it reached the maximum average value of 15 °C.

When the effect of monthly average relative humidity on energy generation is examined, it is seen that relative humidity has less effect on the energy generation compared to other parameters. It has been determined that relative humidity has a similar effect as partial pressure. In other words, it is observed that an increase in energy generation by decrease in relative humidity and a decrease in energy generation by increase relative humidity. Contrary to popular belief, excess relative humidity in the atmosphere does not provide more energy generation. The maximum value of relative humidity is in July with a value of 91.3%, this is the month with the highest monthly average temperature in this year. In addition to this, in March, which stands out with its maximum energy generation. The partial humidity naturally remained at a low value and reached the minimum value of 58.6% in April, while the maximum energy generation was supposed to be according to the feasibility report. This is a clear proof that monthly average relative humidity and energy generation are inversely proportional.

The average precipitation amount is the other parameter for energy generation. In May and October, precipitation amounts have their highest values with 160.5 m³/s and 143.8 m³/s, respectively. Although there were fluctuations in the amount of precipitation throughout the year, while the regular increase and decrease in seasonal energy generation continued with the predominance of other parameters, it was observed that the amount of precipitation was not very effective on the productivity in energy generation.

The energy generation efficiency of Yumrutepe HPP is the lowest in February with 61.9% and the highest is in December with 71.9%. Considering the productivity calculation, the highest productivity was not achieved in March, which the month with the highest energy generation or in September, although energy generation is the lowest, it is not the worst month in terms of productivity. Considering the reasons for the lowest productivity in February, it was seen that the monthly precipitation amount in January decreased by 8.34 times in February. In December, productivity increased by 2.58 times compared to the previous month and reached its highest value. One of the main variables used in the calculation of efficiency is the amount of water flow. An increase was observed in terms of efficiency by the increase in water flow due to rains and it caused increase in energy generation since October. The reason for the maximum efficiency in December was interpreted as the flow rate of the water coming to the turbines was more stable compared to other months in that the flow fluctuation in December was very low. Since there was a lot of

fluctuation in January, the lowest productivity was achieved this month. We concluded that the month, which amount of realized energy generation is high, does not mean that the Hydroelectric energy plant is more efficient for that month. It was understood that other parameters examined in this study should also be taken into account.

Considering the monthly capacity factor changes of the Yumrutepe hydroelectric energy plant between 2018 and 2019, it was seen that March and May, the months with the highest energy generation, is the best in terms of capacity. Looking at the feasibility report, Although the highest energy generation and the highest capacity factor were expected in April, it is calculated 3748 MWh with 35% capacity in April as a result of atmospheric and other factors.

The capacity is 30% in February, which the least precipitation was experienced. However, although there is more precipitation in August and September than in February, the capacity factors are 8% and 7%, respectively, these are far behind February. There are many different factors that affect the generation capacity of hydroelectric power plants. Among these, the most prominent factors are electrical and mechanical failures, energy generation losses in annual maintenance, losses in transmission lines, environmental waste and sediments in the water accumulating on the grids through which the water taken for energy generation, clogging the grids and the decrease in the amount of flow taken into the turbine. These are negatively affects energy generation related to the capacity factor.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

BP Statistical Review of World Energy (2021), [PDF document]. Retrieved from Online Web site: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>

- Energy Information Administration (EIA)(2019), Different Hydropower plant capacity factors, Retrieved from https://www.eia.gov/electricity/?t=epmt_6_07_b
- Hasan, M. M., & Wyseure, G. (2018). "Impact of climate change on hydropower generation in Rio Jubones Basin, Ecuador". *Water Science and Engineering*, 11(2), 157-166.
- Huang, J., Cang, J., Zhou, Z., & Gholinia, F. (2021). "Evaluation effect climate parameters change on hydropower production and energy demand by RCPs scenarios and the Developed Pathfinder (DPA) algorithm". *Energy Reports*, 7, 5455-5466.
- International Energy Agency (IEA) (2000), "Hydropower and the Environment: Effectiveness of Mitigation Measures. IEA Hydropower Agreement", Annex II-Subtask 6., Paris, France, [PDF document]. Retrieved from Online Web site: <https://www.ieahydro.org/media/de2cb5a7/Hydropower%20and%20the%20Environment-%20Present%20Context%20and%20Guidelines%20for%20Future%20Action.pdf>
- International Hydropower Association (IHA) (2021), hydropower status report, [PDF document]. Retrieved from Online Web site: https://assets-global.website-files.com/5f749e4b9399c80b5e421384/60c37321987070812596e26a_IHA20212405-status-report-02_LR.pdf
- Sims G. P., (1991) "Hydroelectric Energy," *Energy Policy* ,19.8, 776-786,.

Tek Fazlı Şebeke Bağlantılı Eviricilerde L, LCL ve LLCL Tipi Filtre Tasarımı

Akif KARAFİL^{1*}

Öz

Bu çalışmada, tek fazlı şebeke bağlantılı evirici için L, LCL ve LLCL tipi filtre tasarımları yapılarak filtre tipleri birbirleri ile kıyaslanmıştır. Tasarım için şebeke akımının toplam harmonik bozulma (THD) değeri %5'in altında oluşacak şekilde filtre parametre değerleri hesaplanmıştır. Filtre parametre değerleri belirlendikten sonra PSIM programında simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada aktif güç kontrolü, oransal-rezonans (PR) akım kontrolü ve gelişmiş faz kilitlemeli döngü (PLL) kontrolü için gerekli olan kodlar C bloğu içerisine yazılmıştır. Simülasyon sonuçlarına göre 1 kW güç, 220 V AC şebekeye aktarılırken en yüksek THD değeri %4.92 olarak L tipi filtrede elde edilirken, en düşük THD değeri %0.99 olarak LLCL filtre tipinde oluşmuştur. Yapılan filtre tasarımına göre endüktans değeri en yüksek olan filtre tipi de L filtredir. LCL ve LLCL filtre tiplerinde THD değerleri düşük çıkmasına rağmen uygun parametre değerlerinin seçilmesinin önemli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tek fazlı şebeke bağlantılı evirici, Filtre tasarımı, Gelişmiş PLL algoritması.

Design of L, LCL and LLCL Type Filter for Single Phase Grid Connected Inverters

Abstract

In this study, L, LCL and LLCL type filters were designed for single phase grid connected inverter and filter types were compared with each other. For the design, filter parameter values were calculated so that the total harmonic distortion (THD) value of the grid current would be below 5%. After the filter parameter values were determined, simulation studies were carried out in the PSIM program. In the study, the codes required for active power control, proportional-resonant (PR) current control and enhanced phase locked loop (PLL) control were written in the C block. The simulation results showed that while the 1 kW power was transferred to the 220 V AC grid, the highest THD value was obtained as 4.92% in the L type filter, while the lowest THD value was as 0.99% in the LLCL filter type. According to the filter design, the filter type with the highest inductance value was found to be the L filter. Although THD values were low in LCL and LLCL filter types, it was seen that it was important to choose appropriate parameter values.

Keywords: Single phase grid connected inverter, Filter design, Enhanced PLL algorithm.

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, akif.karafil@yalova.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7844-9014>

1. Giriş

Dünyada elektrik enerjisine olan talep giderek artmaktadır. Bununla birlikte enerji piyasalarında yaşanan fiyat artışları da enerji sektöründe alternatif çözüm arayışını gerekli kılmıştır. Özellikle üretim ile tüketim arasında yaşanan enerji kayıplarını azaltabilmek için dağıtık enerji üretim sistemleri yaygınlaşmaya başlamıştır. Dağıtık enerji üretimi, tüketicilerin buldukları yerde ihtiyaç duyduğu elektrik enerjisinin şebekeye bağlı veya şebekeden bağımsız olarak güneş, rüzgâr vb. kaynaklardan karşılanmasıdır. Dağıtık enerji üretim sistemlerinde kayıplar azaltılırken aynı zamanda iletim ve dağıtımda yaşanan aksaklıkların önlenmesi, çevreye daha az zarar verilmesi, enerji güvenliğinin sağlanması gibi birçok açıdan avantajlar sağlanmaktadır. Konut, okul, fabrika vb. yapılarda kolaylıkla kullanılabilen ve giderek yaygınlaşan fotovoltaik enerji sistemleri, dağıtık enerji üretim sistemleri için güzel bir örnektir. Yakın zamanda çatılarında fotovoltaik panellerin olduğu kendi enerjisini kendi karşılayabilen konut, okul ve fabrika gibi yapıların daha sık görüleceği öngörülmektedir. Özellikle bu sistemlerden, şebekeye bağlı olanlar sayesinde enerjinin daha verimli kullanılması sağlanarak sistemin amorti süresinin kısaltılması mümkün olmaktadır (Akpolat ve ark., 2021; Gökçek ve Ateş, 2019).

Şebekeye bağlı fotovoltaik enerji sistemlerinde kullanılan eviriciler sayesinde şebeke ile paralel çalışma sağlanarak ihtiyaçtan fazla olan enerji şebekeye aktarılmaktadır. Şebeke bağlantılı eviricilerin şebekeye aktardığı akımın sinüs şeklinde olması ve toplam harmonik bozulma (THD) değerinin IEC 61727, IEEE 1547-2003 ve IEEE 929-2000 gibi uluslararası standartlara göre %5'i geçmemesi gerekir. Bunun için evirici anahtarlama devresinden sonra mutlaka bir filtre kullanılmalıdır. Genel olarak evirici çıkışında kullanılan filtre çeşitleri; L, LCL ve LLCL tipi filtrelerdir. Bu filtre tiplerinin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. L tipi filtrenin tasarımı kolaydır. Ancak L tipi filtrenin endüktans değerinin büyük seçilmesi durumunda akımın THD değeri %5'i geçmeyebilir. Ayrıca bu durumda sistemin maliyeti artmakla birlikte devrenin boyutları da büyür. Endüktans değerinin küçük olabilmesi için evirici anahtarlama devresinin frekansını yükseltmek gerekir. Fakat bu durum da kayıpların artarak verimin düşmesine, anahtarlama elemanları, sürücüler ve soğutucular gibi donanımsal elemanların maliyetlerinin artmasına neden olur. LCL filtre üçüncü dereceden filtre tipi olup parametrelerinin belirlenmesi karmaşıktır. Fakat L tipi filtreye göre maliyeti daha düşük olup boyutu da daha küçüktür. LLCL filtre tipi ise maliyet ve boyut açısından diğer filtre tiplerine göre daha uygundur. Fakat sistemin kararlı halde kalabilmesi parametrelerin doğru belirlenmesine bağlıdır (Sosa ve ark., 2014; Karafil ve ark., 2018; Li ve ark., 2015; Wu ve ark., 2012).

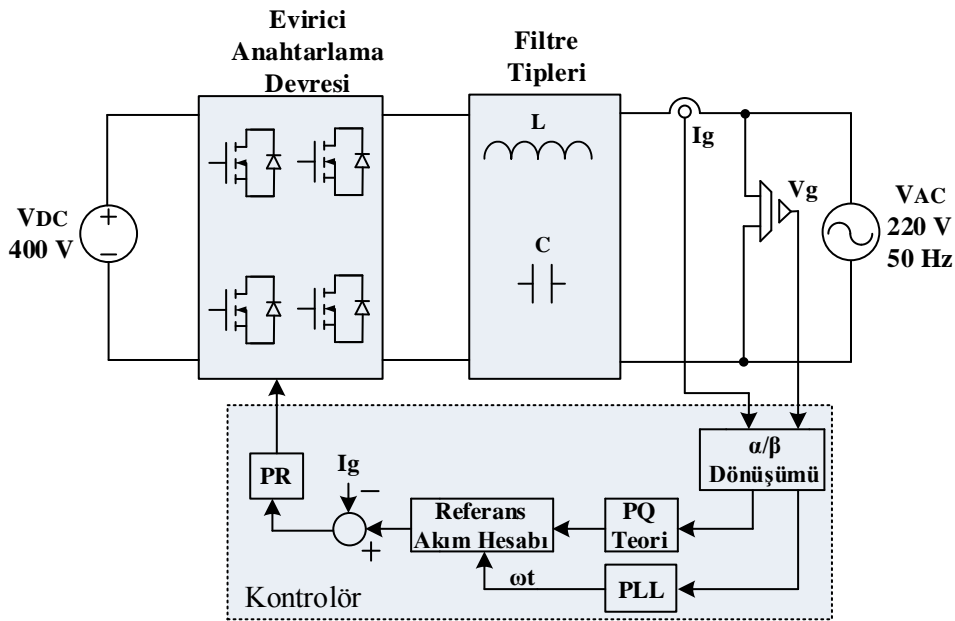
Literatür incelendiğinde konuya ilişkin Sanatkar-Chayjani ve Monfared çalışmalarında 3 kW gücündeki tek fazlı şebekede LCL ve LLCL tipi filtrelerin analizini gerçekleştirmişlerdir (Sanatkar-

Chayjani ve Monfared, 2016). Benzer bir çalışmada Wu ve ark., PR akım kontrollü 2 kW gücündeki tek fazlı şebekede pasif sönümlü LCL ve LLCL tipi filtreleri analiz etmişlerdir (Wu ve ark., 2013). Fu ve Li, sinir ağı tabanlı vektör kontrolü ile tek fazlı şebeke bağlantılı eviricilerde L, LC ve LCL filtrelerini karşılaştırmışlardır (Fu ve Li, 2016). Karaca ve ark., fotovoltaik eviriciler için L, LC ve LCL tipi filtreleri simülasyon çalışması yaparak karşılaştırmışlardır (Karaca ve ark., 2019). Saleem ve ark., üç fazlı şebekede L ve LCL tipi filtrenin simülasyon ve deneysel çalışmalarını yaparak her iki filtrenin performansını karşılaştırmışlardır (Saleem ve ark., 2021).

Bu çalışmada, tek fazlı şebeke bağlantılı eviricilerde kullanılmak üzere L, LCL ve LLCL tipi filtrelerin parametreleri hesaplanarak PSIM programında simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sistemin kontrolü (aktif güç kontrolü, oransal-rezonans (PR) akım kontrolü ve faz kilitlemeli döngü (PLL) kontrolü) için gerekli olan kodlar basitleştirilmiş C bloğu içerisine yazılmıştır. Simülasyon sonuçlarına göre şebekeye aktarılan akımın THD değerinin %5'i geçmemesi dikkate alınarak filtre tiplerine göre en uygun parametre değerleri belirlenmiştir.

2. Tek Fazlı Şebeke Bağlantılı Evirici

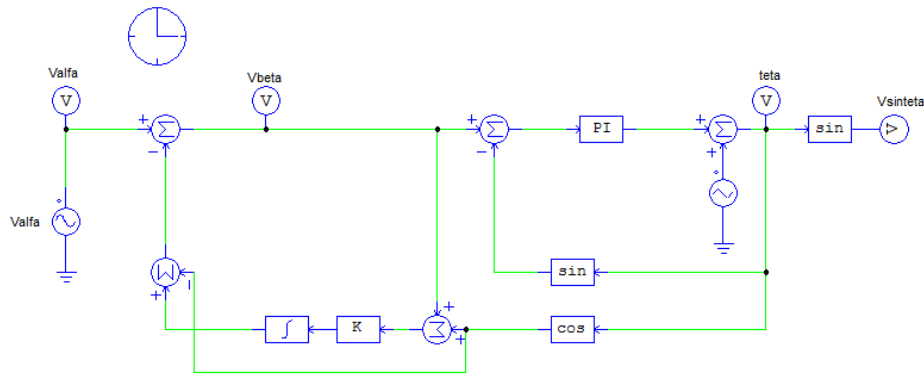
Şebeke bağlantılı eviriciler, doğru gerilimi alternatif gerilime dönüştürerek şebeke frekansı ile senkronize çalışırlar. Sisteme ait tek fazlı şebeke bağlantılı evirici blok şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Tek fazlı şebeke bağlantılı evirici.

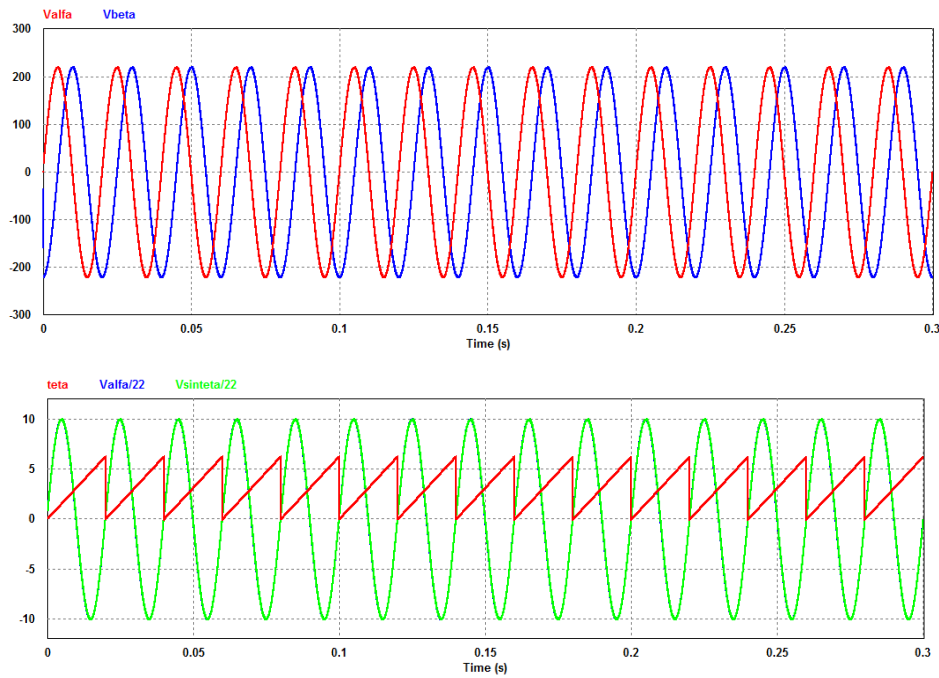
Tek fazlı şebeke bağlantılı sistemlerin en önemli kısımlarından biri de senkronizasyon birimidir. Senkronizasyon birimi, senkronizasyon ve kontrolü sağlamak amacıyla şebeke gerilim

bilgisinin (frekans, faz ve genlik) elde edilmesini sağlar. Şebeke senkronizasyonunun sağlanabilmesi için kullanılan PLL algoritmaları dört grupta incelenebilir. Bunlar; T/4 gecikmeli PLL, ters park dönüşümlü PLL, gelişmiş PLL ve ikinci dereceden genelleştirilmiş integratör (SOGI) tabanlı PLL algoritmalarıdır. PLL algoritmasının performansı, hem güç (PQ) kontrolörünün hem de akım kontrolörünün çalışmasını etkiler. Bu yüzden sistem için hızlı, etkili ve uygun bir PLL algoritması belirlenmelidir. Bu çalışmada, gelişmiş PLL algoritması kullanılmıştır. Gelişmiş PLL algoritmasının yapısı Şekil 2’de verilmiştir (Santos ve ark., 2008; Nicastrı ve Nagliero, 2010; Karafil, 2021). Çalışmada gelişmiş PLL algoritmasının kodları da C bloğunun içerisine yazılmıştır.



Şekil 2. Gelişmiş PLL algoritmasının yapısı.

Gelişmiş PLL algoritması ile elde edilen reel (α bileşeni) sinyal, ortogonal (β bileşeni) sanal sinyal ve üretilen açısız hız değerleri ile giriş-çıkış sinyalleri Şekil 3’te gösterilmiştir.

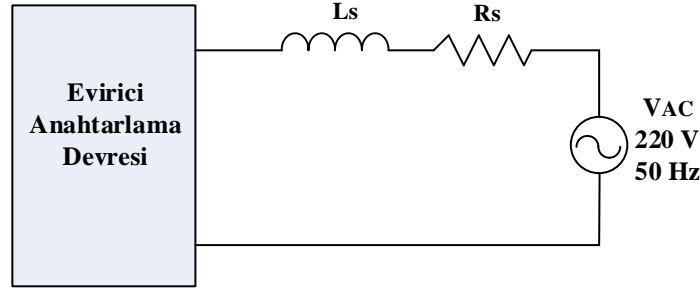


Şekil 3. Gelişmiş PLL algoritması ile elde edilen reel-ortogonal sinyaller ve üretilen açısız hız değerleri ile giriş-çıkış sinyalleri.

Çalışmada akım kontrolörü için doğrusal kontrolör grubunda yer alan PR kontrolör kullanılmıştır. Referans akım hesabı, α/β dönüşümü, PQ teori ve PR akım kontrolörü için ayrıntılar referans çalışmada (Karafil, 2020) verilmiştir.

2.1. L Tipi Filtrenin Tasarımı

L tipi filtrenin yapısı Şekil 4'te verilmiştir. Burada, L_s filtre endüktansı, R_s ise filtre endüktansının iç direncidir.



Şekil 4. L tipi filtre yapısı.

L filtre tasarımı için endüktansın değeri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla bulunabilir.

$$\Delta I_{Lmax} = a \frac{P\sqrt{2}}{V_g} \quad (1)$$

$$L_s = \frac{V_{DC}}{16 \cdot f_{sw} \cdot \Delta I_{Lmax}} \quad (2)$$

Burada, a şebekeye aktarılan akımın dalgalanma oranıdır. Devreye ait parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Devre parametreleri.

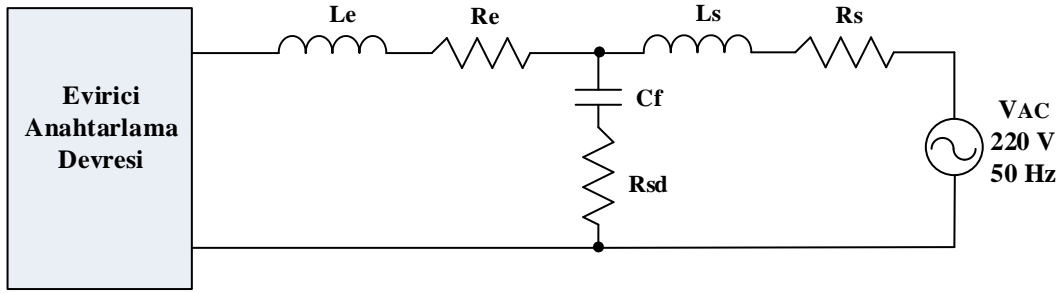
Parametre	Değeri
Tek faz gücü (P)	1 kW
Şebeke faz gerilimi (V_g)	220 V
DC bara gerilimi (V_{DC})	400 V
Anahtarlama frekansı (f_{sw})	10 kHz
Şebeke frekansı (f_s)	50 Hz

L filtre tasarımı için akımın dalgalanma oranı yüksek seçilirse filtrenin değeri düşük bulunur. Filtrenin düşük değerde olması durumunda şebeke akımının THD değeri %5'ten büyük olur. Bu yüzden akımın dalgalanma oranının düşük değerde seçilmesi gerekir (Radwan ve ark., 2021.; Husev ve ark., 2015). Bu çalışmada, $L_s=19$ mH ve $R_s=1$ Ω olarak belirlenmiştir. Bu değerlere ait Şekil

7'de verilen simülasyon gerçekleştirilmiş ve şebeke akımının THD'si %5'in altında olduğu bulunmuştur.

2.2. LCL Tipi Filtrenin Tasarımı

Seri sönümlenme dirençli LCL tipi filtrenin yapısı Şekil 5'te gösterilmiştir. Burada, L_e ve L_s sırasıyla evirici ve şebeke tarafındaki endüktans değerleri, R_e ve R_s ise evirici ve şebeke tarafındaki endüktansların iç dirençleridir. C_f filtre kondansatörü olup R_{sd} ise seri sönümlenme direncidir.

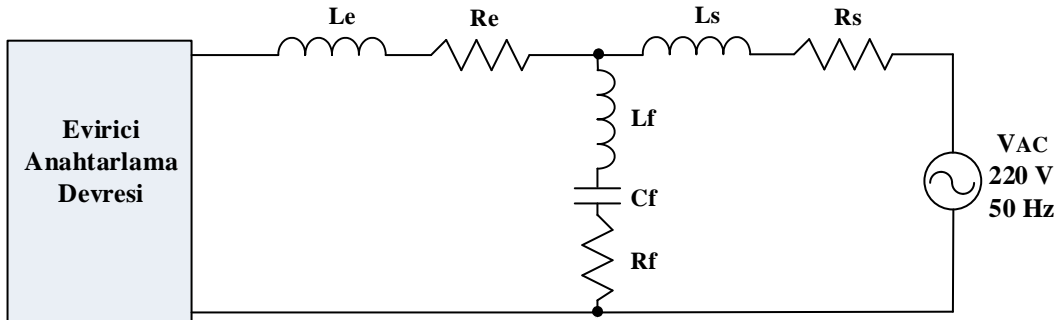


Şekil 5. Seri sönümlenme dirençli LCL tipi filtre yapısı.

Evirici tarafındaki endüktans değeri belirlenirken Denklem (1) ve (2) kullanılır. Şebeke tarafındaki endüktans değeri de düşünülerek akımın dalgalanma oranının yüksek seçilmesi gerekir. Şebeke tarafındaki endüktans değeri, evirici tarafındaki endüktans değerine eşit veya daha küçük seçilebilir. Genellikle yüksek güç uygulamalarında eşit alınır (Kantar ve ark., 2013). Referans çalışma (Karafil, 2020) temel alınarak LCL filtre için en uygun parametre değerleri; $L_e=3.9$ mH, $R_e=0.1$ Ω , $L_s=2.6$ mH, $R_s=0.1$ Ω , $C_f=2.2$ μ F, $R_{sd}=4.4$ Ω olarak belirlenmiştir.

2.3. LLCL Tipi Filtrenin Tasarımı

LLCL tipi filtrenin yapısı Şekil 6'da verilmiştir. Burada, filtre kondansatörüne seri bağlanan L_f endüktansı ile seri bir rezonans devresi oluşmaktadır. R_f ise L_f endüktansının iç direncidir.



Şekil 6. LLCL tipi filtre yapısı.

LCL tipi filtreye kıyasla LLCL tipi filtrede şebeke tarafındaki endüktansın (L_s) değeri düşürülebilir. Seri rezonans devre parametrelerinden biri olan L_f endüktansının değeri, Denklem (3) ile hesaplanır.

$$L_f = \frac{1}{(2\pi f_{sw})^2 C_f} \quad (3)$$

LLCL tipi filtrenin parametre değerleri; $L_e=3.9$ mH, $R_e=0.1$ Ω , $L_f=115$ μ H, $C_f=2.2$ μ F, $R_f=0.2$ Ω , $L_s=1.5$ mH, $R_s=0.1$ Ω olarak belirlenmiştir. LLCL filtrenin parametreleri belirlendikten sonra rezonans frekansı (f_r) hesaplanabilir. Rezonans frekansı, Denklem (4) ile hesaplanır.

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{[(L_e L_s)/(L_e + L_s) + L_f] \cdot C_f}} \quad (4)$$

Ayrıca rezonans frekans değeri, Denklem (5) ile gösterilen aralıklarda olmalıdır.

$$10 \cdot f_s \leq f_r \leq \frac{1}{2} \cdot f_{sw} \quad (5)$$

L_f ve C_f seri rezonans devresinin oluşturduğu kalite faktörü (Q) Denklem (6) ile hesaplanmalı ve değeri Denklem (7) de gösterilen aralıkta olmalıdır (Wu ve ark., 2012; Alemi ve ark., 2016; Liu ve ark., 2019).

$$Q = \frac{1}{R_f} \cdot \sqrt{\frac{L_f}{C_f}} \quad (6)$$

$$10 \leq Q \leq 50 \quad (7)$$

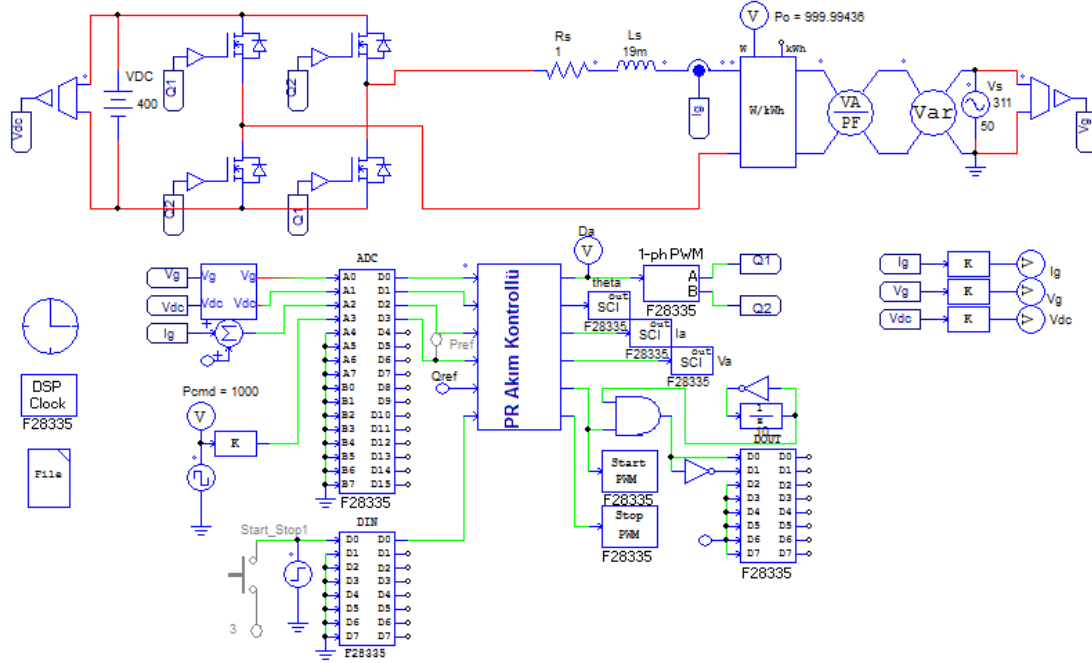
Eğer Denklem (7) deki değer aralıklarına uyulmayıp farklı bir L_f değeri seçilirse şebeke akımının THD değerinin arttığı görülmüştür. Şekil 11'deki LLCL filtre tipine ait simülasyon çalışması yapılmış ve Tablo 2'deki değerler elde edilmiştir.

Tablo 2. Farklı L_f değerlerine göre şebeke akımının THD değerleri.

L_f Değerleri	THD Değerleri
4 μ H	%2.13
10 μ H	%2.01
115 μ H	%0.99
300 μ H	%2.82
400 μ H	%3.84

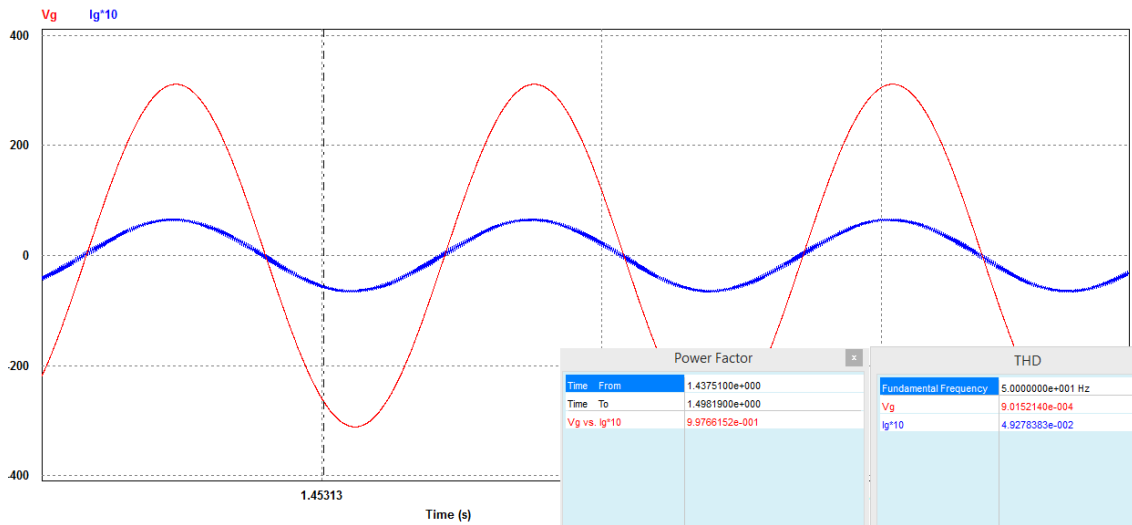
3. Simülasyon Sonuçları

Tasarlanan L tipi filtreli tek fazlı şebeke bağlantılı evirici devresinin PSIM ekran görüntüsü Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Tasarlanan L tipi filtreli tek fazlı şebeke bağlantılı evirici devresi.

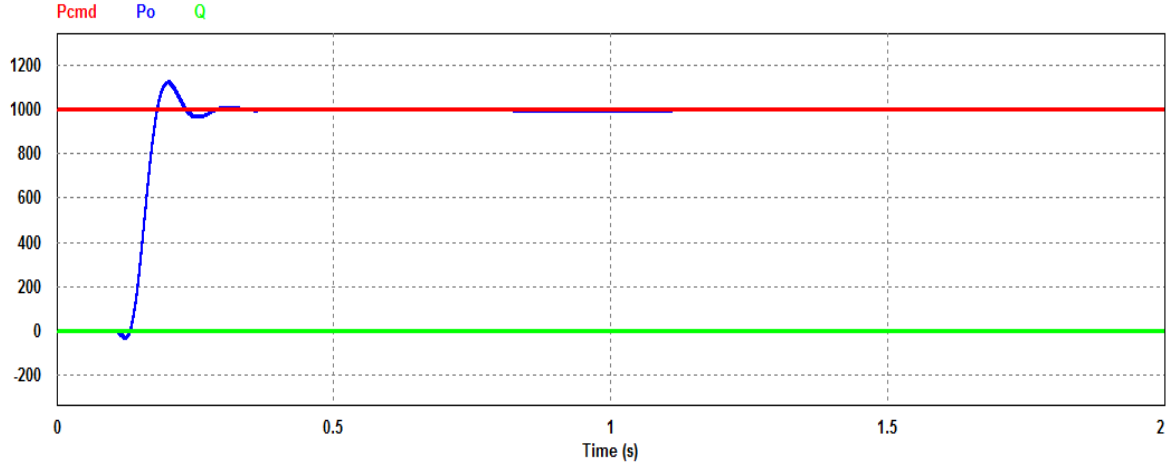
Devrenin giriş gerilimi 400 V olup 220 V 50 Hz AC şebekeye 1 kW aktif güç aktarılmıştır. Şebekeye aktarılan akım ve gerilimin dalga şekilleri ile birlikte THD ve güç faktörü değerleri Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. L filtreli tek fazlı şebeke bağlantılı eviricide şebekeye aktarılan akım ve gerilimin dalga şekilleri.

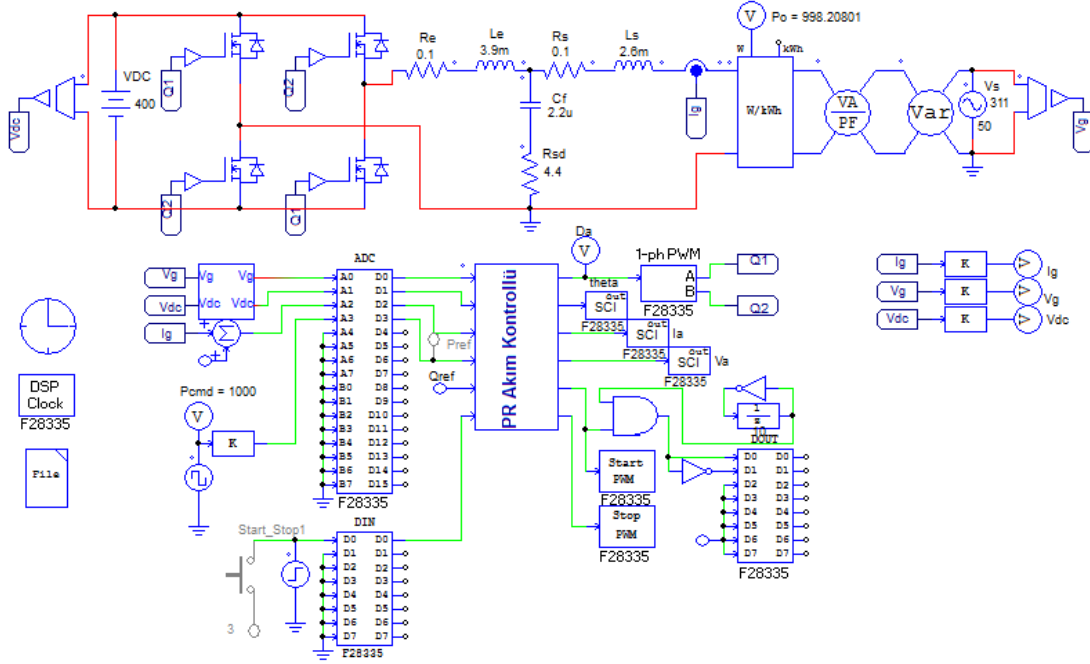
Şekil 8'den de görüleceği üzere şebekeye aktarılan akımın THD değeri %4.92 iken güç faktörü 0.99 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçların uluslararası standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir.

Şebekeye aktarılan aktif güç (P_o) Şekil 9'da gösterilmiştir. Reaktif gücün (Q) sıfır olduğu görülmektedir.



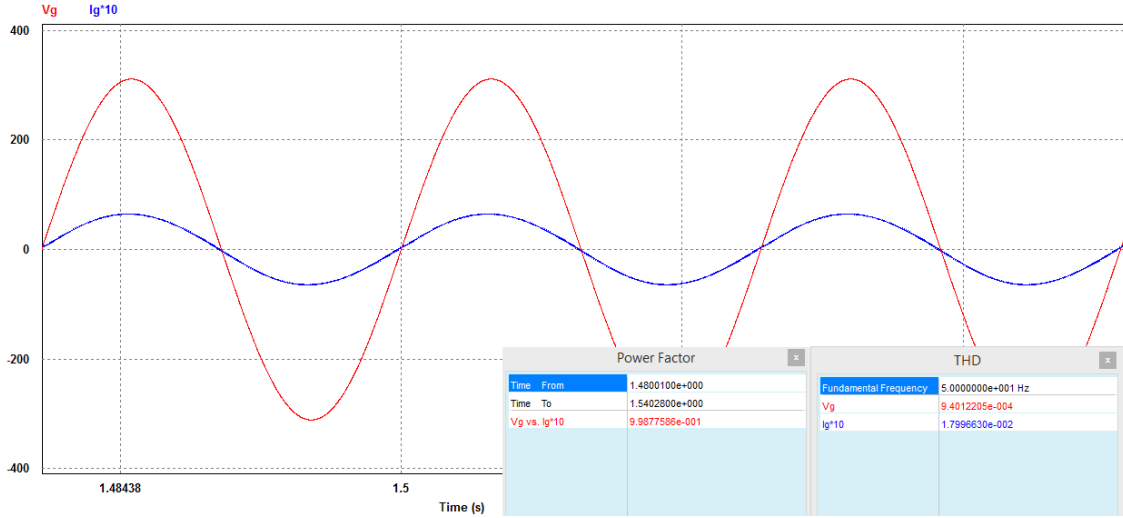
Şekil 9. Şebekeye aktarılan güç.

Tasarlanan LCL tipi filtreli tek fazlı şebeke bağlantılı evirici devresinin PSIM ekran görüntüsü Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Tasarlanan LCL tipi filtreli tek fazlı şebeke bağlantılı evirici devresi.

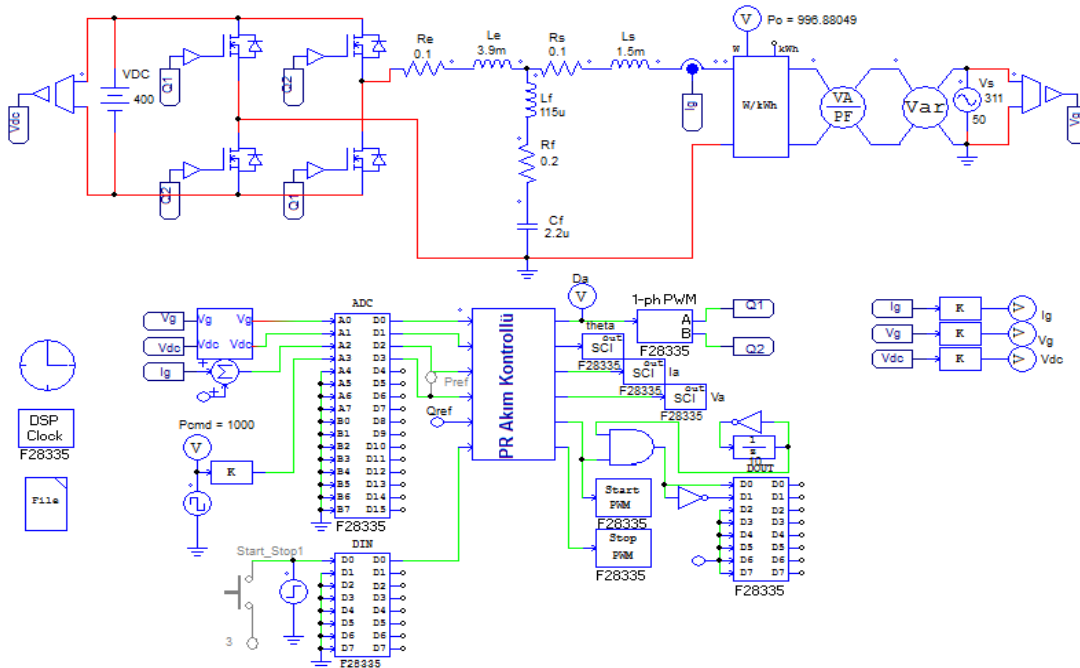
Devrenin giriş gerilimi 400 V olup 220 V 50 Hz AC şebekeye 1 kW aktif güç aktarılmıştır. Şebekeye aktarılan akım ve gerilimin dalga şekilleri ile birlikte THD ve güç faktörü değerleri Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. LCL filtrelili tek fazlı şebeke bağlantılı eviricide şebekeye aktarılan akım ve gerilimin dalga şekilleri.

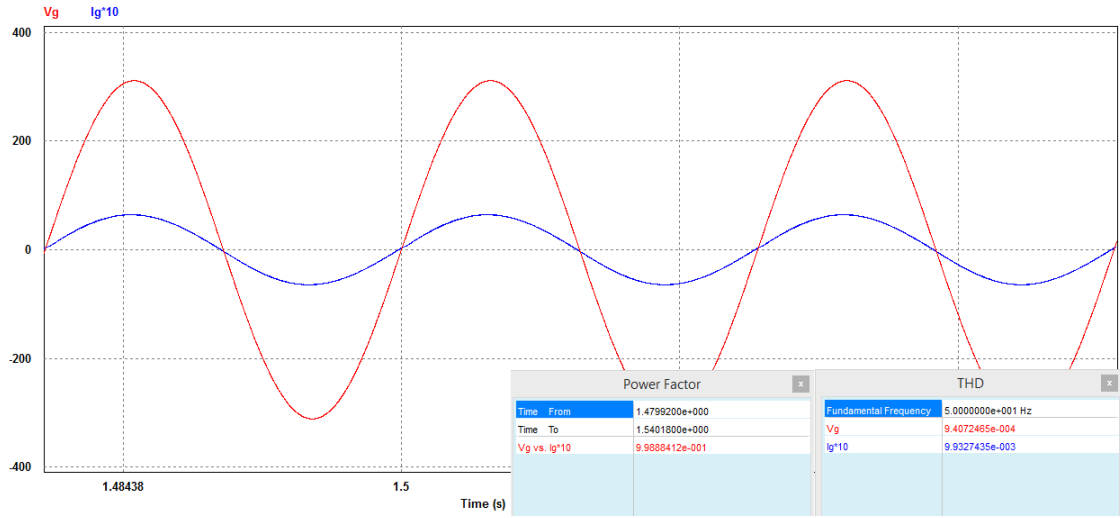
Şekil 11'den de görüleceği üzere şebekeye aktarılan akımın THD değeri %1.79 iken güç faktörü 0.99 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçların uluslararası standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir.

Tasarlanan LLCL tipi filtrelili tek fazlı şebeke bağlantılı evirici devresinin PSIM ekran görüntüsü Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12. Tasarlanan LLCL tipi filtrelili tek fazlı şebeke bağlantılı evirici devresi.

Devrenin giriş gerilimi 400 V olup 220 V 50 Hz AC şebekeye 1 kW aktif güç aktarılmıştır. Şebekeye aktarılan akım ve gerilimin dalga şekilleri ile birlikte THD ve güç faktörü değerleri Şekil 13'te gösterilmiştir.



Şekil 13. LLCL filtreli tek fazlı şebeke bağlantılı eviricide şebekeye aktarılan akım ve gerilimin dalga şekilleri.

Şekil 13'ten de görüleceği üzere şebekeye aktarılan akımın THD değeri %0.99 iken güç faktörü de 0.99 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçların uluslararası standartlarda belirtilen sınırlar içinde olduğu görülmektedir.

Tasarlanan L, LCL ve LLCL tipi filtrelerin parametre değerleri ile simülasyon sonuçlarından elde edilen şebeke akımının THD değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Filtre tipleri ve simülasyon sonuçlarından elde edilen THD değerleri.

Filtre Tipi ve Parametre Değerleri	THD Değerleri
L Filtre $L_s=19$ mH, $R_s=1$ Ω	%4.92
LCL Filtre $L_e=3.9$ mH, $R_e=0.1$ Ω , $L_s=2.6$ mH, $R_s=0.1$ Ω , $C_f=2.2$ μ F, $R_{sd}=4.4$ Ω	%1.79
LLCL Filtre $L_e=3.9$ mH, $R_e=0.1$ Ω , $L_s=1.5$ mH, $R_s=0.1$ Ω , $L_f=115$ μ H, $C_f=2.2$ μ F, $R_f=0.2$ Ω	%0.99

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, şebeke akım THD'sinin %5'in altında olması durumu göz önünde bulundurularak tek fazlı şebeke bağlantılı evirici için L, LCL ve LLCL filtre tipleri tasarlanmış ve PSIM programında simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan simülasyon çalışmalarına

göre en yüksek THD değeri L filtrede oluşurken aynı zamanda kullanılan filtrenin endüktans değerinin de diğer filtre tiplerine göre oldukça büyük olduğu görülmüştür. Buna rağmen L filtre tasarımı diğer filtre tiplerine göre kolaydır. LCL filtre tasarımı ise L filtreye göre daha zordur. Fakat şebeke akımının THD değeri L filtreye göre daha küçüktür. En düşük THD değeri ise LLCL filtre tipinde elde edilmiştir. Fakat istenen düşük THD değeri için uygun parametrelerin seçilmesi çok önemlidir. Aksi takdirde yüksek THD değeri ile karşılaşılabilir. Dolayısıyla, filtre parametrelerinin belirlenmesinde birçok etkene (şebeke faz gerilimi, faz gücü, anahtarlama frekansı vb.) dikkat edilmesi gerekmektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akpolat, A. N., Dursun, E., and Siano, P. (2021). Inverter-Based Modeling and Energy Efficiency Analysis of Off-Grid Hybrid Power System in Distributed Generation. *Computers & Electrical Engineering*, 96, 107476.
- Alemi, P., Bae, C. J., and Lee, D. C. (2016). Resonance Suppression Based on PR Control for Single-Phase Grid-Connected Inverters with LLCL Filters. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 4(2), 459-467.
- Fu, X., and Li, S. (2016). A Novel Neural Network Vector Control for Single-Phase Grid-Connected Converters with L, LC and LCL Filters. *Energies*, 9(5), 328.
- Gökçek, T., ve Ateş, Y., (2019). Dağıtık Güç Üretiminin Şebekeye Entegrasyonu ve Olası Etkilerinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 216-228.
- Husev, O., Chub, A., Romero-Cadaval, E., Roncero-Clemente, C., and Vinnikov, D. (2015). Voltage Distortion Approach for Output Filter Design for Off-Grid and Grid-Connected PWM Inverters. *Journal of Power Electronics*, 15(1), 278-287.
- Kantar, E., Usluer, S. N., ve Hava, A. M. (2013, November). Design and performance analysis of a grid connected PWM-VSI system. *In 2013 8th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO)* (pp. 157-161). Bursa, Turkey.
- Karaca, M., Mamizadeh, A., Genc, N., ve Sular, A. (2019, November). Analysis of Passive Filters for PV Inverters Under Variable Irradiances. *In 2019 8th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)* (pp. 680-685). Brasov, Romania.
- Karafil, A., Özbay, H., ve Öncü, S. (2018, Ekim). Bir Fazlı Şebeke Etkileşimli Evirici Tasarımı için LCL Filtre Analizi. *International Conference on Data Science and Applications (ICONDATA)* (s.560-574). Yalova.
- Karafil, A. (2020). Effect of Passive Series Damping Resistor on Single Phase Grid Connected Inverter with LCL Filter. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 26(5), 927-934.
- Karafil, A. (2020). Change Effect of LCL Filter Parameter Values and Series Damping Resistor Value in Single Phase Grid Connected Inverter. *EMO Bilimsel Dergi*, 10(1), 38-44.
- Karafil, A. (2021, Nisan). Bir Fazlı Şebeke Etkileşimli Eviricilerde Kullanılan PLL Algoritmaları. *5. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi* (s. 482-490). İstanbul.
- Li, S., Fu, X., Ramezani, M., Sun, Y., and Won, H. (2015). A Novel Direct-Current Vector Control Technique for Single-Phase Inverter with L, LC and LCL Filters. *Electric Power Systems Research*, 125, 235-244.

- Liu, Y., Jin, D., Jiang, S., Liang, W., Peng, J., and Lai, C. M. (2019). An Active Damping Control Method for the LLCL Filter-Based SiC MOSFET Grid-Connected Inverter in Vehicle-to-Grid Application. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 68(4), 3411-3423.
- Nicastri, A., and Nagliero, A. (2010, July). Comparison and Evaluation of the PLL Techniques for the Design of the Grid-Connected Inverter Systems. In *2010 IEEE International Symposium on Industrial Electronics* (pp. 3865-3870). Bari, Italy.
- Radwan, E., Nour, M., Baniyounes, A., and Al-Olimat, K. S. (2021). Design of Type-1 Servo Controller for Grid Voltage Modulated Direct-Power Control of Single-Phase Grid-Connected PV Inverter. *International Journal of Electrical & Computer Engineering*, 11(3), 1912-1923.
- Saleem, M., Ahmed Khan Khushik, M. H., Tahir, H., and Kim, R. Y. (2021). Robust L Approximation of an LCL Filter Type Grid-Connected Inverter Using Active Disturbance Rejection Control under Grid Impedance Uncertainty. *Energies*, 14(17), 5276.
- Sanatkar-Chayjani, M., and Monfared, M. (2016). Design of LCL and LLCL Filters for Single-Phase Grid Connected Converters. *IET Power Electronics*, 9(9), 1971-1978.
- Santos Filho, R. M., Seixas, P. F., Cortizo, P. C., Torres, L. A., and Souza, A. F. (2008). Comparison of Three Single-Phase PLL Algorithms for UPS Applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 55(8), 2923-2932.
- Sosa, J. M., Escobar, G., Martinez-Rodriguez, P. R., Vazquez, G., Juarez, M. A., and Diosdado, M. (2014, November). Comparative Evaluation of L and LCL Filters in Transformerless Grid Tied Converters for Active Power Injection. In *2014 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)* (pp. 1-6). Ixtapa, Mexico.
- Wu, W., He, Y., and Blaabjerg, F. (2012). An LLCL Power Filter for Single-Phase Grid-Tied Inverter. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 27(2), 782-789.
- Wu, W., He, Y., Tang, T., and Blaabjerg, F. (2013). A New Design Method for the Passive Damped LCL and LLCL Filter-Based Single-Phase Grid-Tied Inverter. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 60(10), 4339-4350.

Tea Purchase Center and Factory Matching with Fuzzy Logic Approach in Tea Production

Fatma Öney KOÇOĞLU^{1*}

Abstract

Although countries are focused on the production and export of advanced technologies, defense and other industries, such as petroleum natural gas and metal products, they must maintain both economically and at least self-sufficient agricultural production. If the case will be examined in terms of Turkey, Turkey has a large and suitable area for agricultural activities. Turkey is a country where agricultural activities are carried out widely and effectively. Tea is one of the agricultural products produced in Turkey. An important point to be considered during the transportation of wet tea is that wet tea is a plant that burns very quickly and becomes unusable. Within the scope of this study, two provinces (Artvin and Rize), which are permitted by the government for planting tea, were taken into consideration to match factory-tea purchase unit location by fuzzy c-means clustering method. The use of clustering approach reduced the size of the problem and provided an easier solution. As a result of the analyses, more tea purchasing centers were assigned to some factories. The study shows that in addition to agricultural production, a correct structuring is required for the processing of agricultural products, such as the distribution of production areas and the location of processing facilities.

Keywords: Fuzzy clustering, tea production, tea factory.

Çay Üretiminde Bulanık Mantık Yaklaşımıyla Çay Alım Merkezi ve Fabrika Eşleştirmesi

Öz

Ülkeler her ne kadar gelişmiş teknoloji, savunma ve diğer endüstri, petrol doğalgaz ve maden ürünlerinin üretimi ve ihracatı üzerine yoğunlaşmış olsa da hem ekonomik açıdan hem de en az kendi kendine yetecek düzeyde tarımsal üretimi de devam ettirmek durumdadır. Türkiye açısından durum incelenecek olursa, ülkemiz tarım faaliyetleri için oldukça uygun ve geniş alanlara sahip, kuruluşundan bugüne kadar yaygın ve etkin şekilde tarım faaliyetlerinin yürütüldüğü bir ülkedir. Türkiye’de üretilen tarım ürünlerinden birisi çaydır. Bu çalışma kapsamında, hükümet tarafından çay ekimi için izin verilen 2 il için (Artvin ve Rize) tüm ilçe ve köyleri göz önünde bulundurularak bulanık kümeleme yöntemi ile uzaklığa dayalı fabrika ve yaş çay alım yeri eşlemesi yapılmıştır. Kümeleme yaklaşımının kullanılması problemin boyutunu küçülterek daha kolay çözüm üretilmesini sağlamıştır. Analizler sonucunda bazı fabrikalara daha fazla sayıda çay alım merkezi atanmıştır. Çalışma tarımsal üretimin yanı sıra tarım ürünlerinin işlenebilmesi için de gerek üretim alanlarının dağılımı, gerek işleme tesislerinin konumlanması gibi konularda doğru bir yapılanmaya gereksinim olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Bulanık kümeleme, çay üretimi, çay fabrikası.

¹Muğla Sıtkı Koçman University, Faculty of Engineering, Department of Software Engineering, Muğla, Turkey, fonaykocoglu@mu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1096-9865>

1. Introduction

With globalization, the competitive environment around the world has become more challenging. In this period, technological products are seen as products with high added-value and profit rate. So, production-oriented activities are dominant in this field. Although production is focused on the production and export of the products on technology, defense, industry, oil, natural gas and mineral, the importance and continuation of agricultural production is undeniably high. Agriculture plays an important role in economic growth, increasing food security, reducing poverty, and rural improvement (Mwangi ve Kariuki, 2015). The importance of agricultural production is obvious, especially considering the rapidly increasing population, decreasing cultivation areas and changing consumption habits throughout the world. On the other hand, sustainable practices are needed in the agricultural field for different reasons (Nicolopoulou-Stamati ve diğ., 2016). Therefore, countries continue their agricultural production at least at a self-sufficient level and try different applications with various innovative approaches such as the use of technological tools, organic agriculture, container agriculture.

Turkey is also a country that has suitable and fertile areas for agricultural activities, and where agricultural activities are carried out widely and effectively. The product range is just as wide, especially thanks to features such as soil structure, climatic conditions, and diversity of water resources. One of the most important agricultural products produced in Turkey is tea. Tea (*Camellia sinensis*, (Hamilton-Miller, 2001) is a plant that grows in humid climates and its leaves and shoots are used to produce beverages. Tea is grown in subtropical and tropical climates, especially in mountainous regions. The world's largest tea producers are China, India, Indonesia, Kenya and Sri Lanka (Tea & Herbal Infusions Europe (THIE), 2019). Turkey has been among the top 10 producer countries in the world in terms of the breadth and productivity of tea agricultural lands in recent years (Food and Agriculture Organization (FAO), 2018; Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database (FAOSTAT), 2019). Therefore, the tea plant has a very important place among both the consumption habits in Turkey and the agricultural products exported abroad.

According to the Agricultural Economy and Policy Development Institute (AEPDI, 2022) report, the nearly distribution of tea cultivation area in Turkey is as follows: 66% of the area is in Rize, 20% is in Trabzon, 11% is in Artvin, and 3% is in Giresun. According to the same report, the distribution of tea producers shows similar characteristics. Figure 2 shows the tea production rates by province in Turkey.

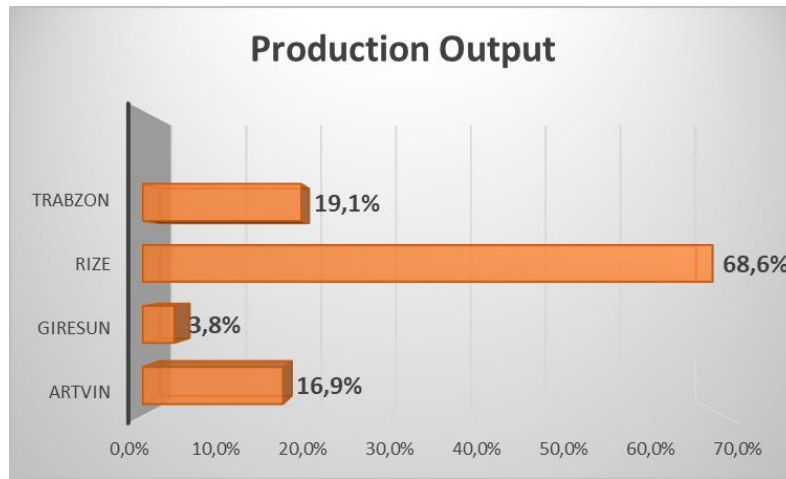


Figure 1. Distribution of tea production rates by provinces in Turkey (AEPDI, 2022).

After the tea plant is collected, it goes through a series of processes and becomes consumable.

This process generally consists of the following steps:

- Gathering tea plants from the garden.
- Bringing the collected wet tea to the purchasing center.
- The purchase of fresh tea according to its quality and types, after examining it by factory experts.
- Bringing fresh tea from the purchasing center to the factory for processing.
 - Withering, rolling, fermentation and drying.
- Transfer of the obtained dry tea to the packaging unit.
 - Passing through the classification, blending and packaging stages in the packaging unit.

When the production process of tea is examined, it is seen that there is a match between each tea purchasing center and the factory. At this point, it should be determined with which factory the wet tea purchasing center should work. Because an important point to be considered during the transportation of wet tea is that wet tea is a plant that burns very quickly and becomes unusable. Therefore, the correct purchasing center-factory matching will ensure that the fresh tea is delivered to the factory from the purchasing center in the fastest way. Within the scope of this study, it is aimed to propose a Fuzzy Logic based matching proposal based on the distance between the centers where the harvested tea plant is collected (tea purchasing center) and the factories where it is processed. Although there are studies carried out with the clustering approach both on agriculture and especially on tea plants in the literature, there is no study on the matching of factory and tea purchasing center in the production process, according to our best of knowledge. The study is also important because it prepares the ground for the solution of the problem of determining the new factory locations.

The rest of this paper is as follows in “Literature Review” a literature review has been given, in “Methodology” the data, methods, and tools has been detailed, in “Results” results has been

presented, and “Discussion” and “Conclusion” include assessment of results and recommendations for future studies.

2. Literature Review

The literature review has been examined in two main axes: the use of clustering practices in agricultural production and clustering studies based on tea plants.

2.1. Clustering Applications in Agricultural Production

Peeters et al. (2015) have developed a combined spatial and non-spatial clustering approach for splitting tree-based data in orchards. The developed clustering method is compared with the k-means clustering algorithm. The developed method has improved the results in terms of both distinguishing between feature values and representing their spatial states. It has been stated that the developed method can be used to determine the management regions for optimum precision management of tree crops. Singh and Atwal (2017) have focused on the importance of using data mining methods in estimating productivity in agriculture, and conducted a study in this context. In the study, it has been stated that in addition to the estimation, the factors affecting the yield can also be obtained by data mining methods. It has been tried to estimate the yield by using the classification and clustering methods of data mining by considering the soil properties. Majumdar et al. (2017) have stated that crops are usually selected based on their economic importance, but crop yield estimation should also be made for the agricultural planning process. Within the scope of the study, this estimation process has been tried to be made with various data mining methods. Partitioning around medoids (PAM), clustering large applications (CLARA), modified density based spatial clustering of applications with noise (DBSCAN) and multiple regression methods have been used. The modified DBSCAN method has been used to cluster data based on regions with similar temperature, rainfall and soil type, while PAM and CLARA have been used to cluster data based on counties with maximum crop production. As a result of the study, the necessary parameters for the production of wheat crop have been determined. In the estimation phase, annual crop yield has been estimated. In the study carried out by Servadio and Verotti (2018) based on the soil texture of three regions belonging to a farm located in the center of Italy, the crop yield and various soil parameters of this region have been monitored both physically and mechanically. Data has been collected over three periods with a combine harvester with a sensitive land management system. After collecting all the data, the regions have been obtained by clustering the data with the Fuzzy c-Means clustering approach. Spatial and temporal changes in the results obtained are noticeable.

2.2. Clustering Applications Based on Tea Plants

Sun et al. (2003) have carried out clustering of the tea plant grown in the Shandong region of China, according to 10 different cities and towns, 6 meteorological characteristics. The analyzes have showed that the tea plant grown in the Shandong region is divided into 4 different ecological regions. In addition to clustering analysis, variation and correlation analyzes have been also performed. It has been concluded that meteorological factors are in a positive relationship with the structure of the tea leaf. Thambipillai (2013) has conducted the study on 6 different tea planting regions in Sri Lanka. It is stated that the effects of different factors on tea planting regions should be considered in order to model remedial activities. These factors have been determined as market stability, human resources, technological capacity, finance, infrastructure, security, management and environment. These factors have been examined for each region. Tozlu et al. (2015) have developed a study to measure the quality of fermented tea. In addition to chemical analyzes and previous studies, this study performed an online electronic measurement on the fermentation line of a tea production plant. Bhatt et al. (2018) have proposed a solution for unsupervised image classification and labeling by utilizing high-level features obtained with a pre-trained Convolutional Neural Network (CNN). Accordingly, images as a data set have been first collected via a mobile application used by the farmers. Images have been clustered and labeled by clustering method according to the attributes obtained from a CNN trained with the data obtained from the ImageNet database. Then, it has been aimed to determine the classes of new images with a model using Support Vector Machines (SVM). The results have showed that 93.75% of the tea leaves was classified correctly with the established model. Tie et al. (2018) have stated that tea blending, which plays an important role in the production process of tea, provides an advantage in increasing the quality of tea, expanding the source of tea and making more profit. Manual blending methods are difficult to optimize blending programs as well as time and energy loss. Multidimensional hierarchical space-based spatial clustering has been used for the tea blending problem. Features such as herbal properties of tea, production region, processing method have been used. A similarity-based measure has been also developed in the study. Based on this similarity measure, two clustering algorithms have been proposed, namely Agglomerating Spatial Clustering Algorithm and Divisive Spatial Clustering Algorithm. Algorithm performances have been evaluated according to accuracy and processing time. Wu et al. (2018) have proposed the Allied Gustafson-Kessel (AGK) clustering model to cluster the Fourier Transform Infrared Reflection (FTIR) spectra of tea samples for the classification of tea varieties. After the FTIR spectra were collected with the FTIR-7600 infrared spectrometer, they have been preprocessed with Multiple Scatter Correction (MSC). Principal component analysis (PCA) and linear separation analysis (LDA) have been used to

process the FTIR spectrum to reduce the size of the FTIR spectrum and facilitate the classification of data. Fuzzy c-Means, Probabilistic c-Means, AGK, and Allied FCM have been applied on the dataset, respectively. The highest accuracy value of 93.9% has been obtained with AGK. The results have showed that AGK combined with FTIR spectroscopy is an effective method for successful classification of tea varieties.

3. Materials and Methods

Within the scope of this study, all the villages belonging to the production districts of Artvin and Rize provinces have been taken into consideration, and tea purchasing center-tea processing factory mapping has been made using Fuzzy c-Means clustering method (FCM). Considering the distances between the coordinates of the cluster centers obtained by FCM and the factory coordinates, the mapping has been performed in a way that minimizes the sum of the distances.

In the study, the districts where tea is produced have been obtained from the Turkish Statistical Institute (TUIK), the addresses for the tea factories to be matched have been obtained from the General Directorate of Tea Enterprises (ÇAYKUR), and the villages and factory locations have been obtained via Google Maps. The 29 factories whose data were used in the study have been listed in Table 1.

Table 1. Factories located in Rize and Artvin.

RİZE		ARTVİN	
Factory Name		Factory Name	
Ambarlık	Kirazlık	Kalkandere	Arhavi
Ardeşen	Melyat	Kendirli	Kemalpaşa
Aşıklar	Musadağı	Işıklı	Murathı
Azaklı	Pazar	Gündoğdu	
Büyükköy	Pazarköy	Güneysu-Ulucami	
Camıdağ	Salarha	Veliköy	
Cumhuriyet	Selimiye	Zihniderin	
Çayeli	Taşçılar	Derepazarı	
Çiflik	Tersane		
Total Number of Factory=26		Total Number of Factory =3	

Within the scope of the study, first of all, 431 tea purchasing centers located in Rize and Artvin provinces have been clustered with the FCM method by using the vertical linear distance measure according (Euclidean distance) to the coordinates and 29 cluster centers have been obtained. Each cluster center obtained must be paired with a factory so that the tea purchasing center and factory

pairing is achieved. At this point, this matching is found using the distances between cluster centers determined by FCM and factories. Which cluster center should be represented by which factory was calculated by using genetic algorithm so as to minimize the total distance between cluster centers and factories.

In the clustering process, the number of clusters has been determined as 29 and the number of iterations has been determined as 1000. In the GA, the population size has been determined as 10, the crossover method has been determined as "gaperm_oxCrossover", and the number of iterations has been determined as 100. All necessary processes for the solution of the problem have been carried out with Microsoft Excel and RStudio editor (R Core Team, 2018, RStudio Team, 2020). The packages used for the analyzes have been given below.

- Reading and writing data: xlsx (Dragulescu and Arendt, 2020)
- Clusering: e1071 (Meyer et al., 2021)
- Genetic Algorithm: GA (Scrucca, 2013)
- Visualization of data: factoextra (Kassambara and Mundt, 2020)

3.1. Fuzzy c-Means (FCM) Algorithm

As a result of basing the k-Means algorithm on the basis of fuzzy logic, the Fuzzy c-Means algorithm has been obtained. In the FCM algorithm, as in the k-Means algorithm, clustering is based on distance. However, in accordance with the fuzzy logic approach, instead of accepting that an object definitely belongs to a single cluster, belonging to different clusters is considered. The membership degrees expressing this situation are calculated and the belonging status of each data point to the clusters is expressed with these degrees. The algorithm has been formulated by Dunn (1974) for optimum fuzzy clustering of the data set and developed by James C. Bezdek et al. (1981). If the membership degree for an observation is greater for a cluster, the assignment of the observation is made to that cluster. The FCM algorithm is formulated as follows:

$$J(X; U; V) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^c (\mu_{ik})^m \|x_i - v_k\|_A^2 \quad (1)$$

$$\mu_{ik} \in [0,1], \forall i = 1,2,, \dots, N; \forall k = 1,2, \dots, c \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^c \mu_{ik} = 1 \quad (3)$$

$$0 < \sum_{i=1}^N \mu_{ik} < N \quad (4)$$

Here A_k is data points (observations) in the cluster k , $V = [v_1, v_2, \dots, v_c]$ being the vector consisting of the centers of c clusters, v_k is the center of the cluster k , $\|x_i - v_k\|_A^2 = (x_i - v_k)^T A (x_i - v_k)$ is the square of the inner product distance norm, μ_{ik} is the data point i of cluster k . The $N \times c$ -dimensional matrix $U = [\mu_{ik}]$ represents fuzzy partitioning. As it can be understood from the constraints, while the membership values change in the range of $[0,1]$, the sum of the membership degrees of a data point (observation) should be 1.

3.2. Genetic Algorithm

Various soft computing and evolutionary algorithms have been developed for complex and difficult-to-solve problems. One of these algorithms is the Genetic Algorithm, which is the most common and most used branch of evolutionary programming. Genetic algorithm is a search and optimization method based on natural selection principles. Its basic principles have been put forward by John Holland (John, 1992; Emel and Taşkın, 2002). Genetic algorithm is used in workshop scheduling, artificial neural networks and design, image control, electronic circuit design, optimization, expert systems, packaging problems, machine and robot learning, traveling salesman problem, economic modeling problems (Mitchell and Forest, 1994).

The first step of the genetic algorithm is to determine the chromosome structure for the solution of the problem. After determining the chromosome type, an initial population is created. This population is referred to as the initial candidate solutions. Crossover and mutation operations are performed between pairs determined according to various selection functions. These processes will ensure the acquisition of new individuals. At this point, the fitness values of the new individuals are calculated. It is aimed to obtain a better fitness value in each iteration. Considering an evolutionary process, individuals with higher fitness values at each step can move on to the next step. This process is continued until the number of new generations reaches a certain number or until the fitness value in the population does not change.

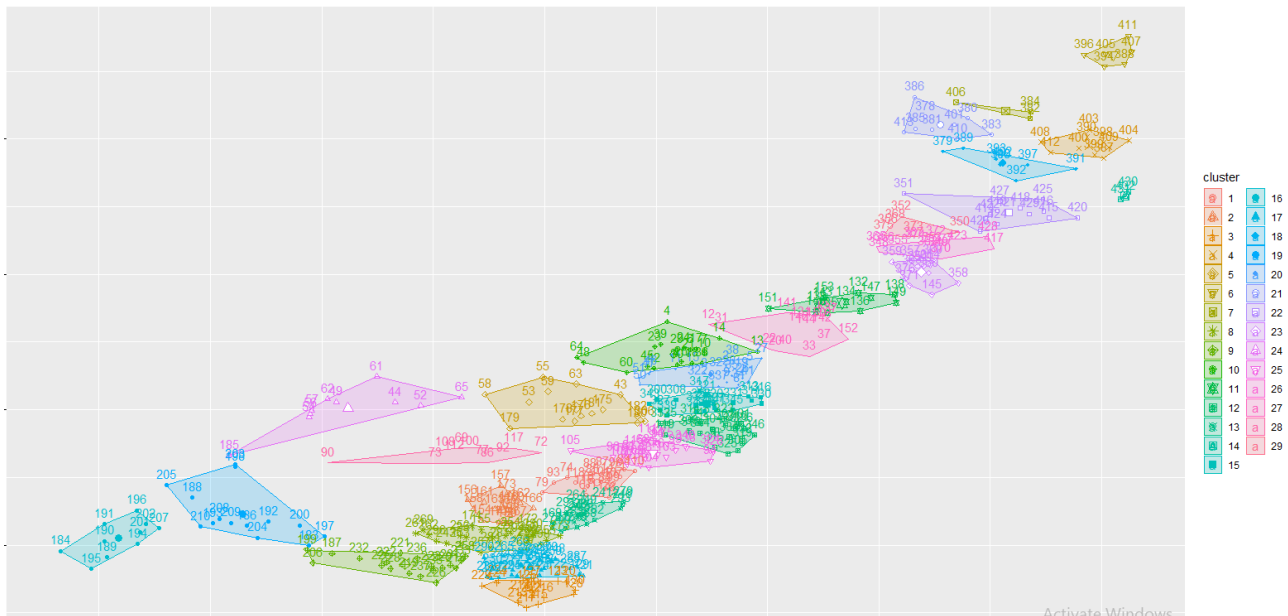
4. Findings

As a result of this study, factory-tea purchasing center matching has been carried out. The results obtained in this direction have been shared below.

Table 2. Obtained cluster centers.

Cluster Centers					
Cluster	X-Coordinate	Y-Coordinate	Cluster	X-Coordinate	Y-Coordinate
1	41.039935	40.714586	16	40.642940	40.552210
2	40.959840	40.633923	17	40.983170	40.472833
3	40.985672	40.400036	18	41.378631	41.620433
4	41.453517	41.667188	19	40.735200	40.596202
5	41.030371	40.911196	20	41.140965	41.018933
6	41.468534	41.925029	21	41.319713	41.720444
7	41.385549	41.752098	22	41.385249	41.476942
8	40.966004	40.552672	23	41.307801	41.316586
9	40.886509	40.478967	24	40.818319	40.924997
10	41.114190	41.077562	25	41.083800	40.796083
11	41.239308	41.217063	26	41.317902	41.376138
12	41.138822	40.856832	27	41.213534	41.152844
13	41.023107	40.616224	28	40.933251	40.789530
14	41.474079	41.524386	29	41.292365	41.423003
15	41.130727	40.929332			

The distribution of tea purchasing centers according to the cluster centers obtained has been given in Figure 2. In the figure, 29 clusters are seen in different colors, and the numbers in the clusters represent the tea purchasing centers.

**Figure 2.** Cluster centers obtained as a result of the analyzes.

The factory corresponding to each cluster center is given in Table 3. Accordingly, while the first cluster center was matched with the "Cumhuriyet" factory, the 10th cluster center was matched with the "Çayeli" factory.

Table 3. Cluster center factory mapping.

Cluster	Factory	Cluster	Factory	Cluster	Factory
1	Cumhuriyet	11	Gundogdu	21	Muratli
2	Azakli	12	Asiklar	22	Musadagi
3	Derepazari	13	Selimiye	23	Kendirli
4	Arhavi	14	Kirazlik	24	Camidag
5	Guneysu-Ulucami	15	Ambarlik	25	Zihniderin
6	Tascilar	16	Kalkandere	26	Kemalpasa
7	Isikli	17	Salarha	27	Ardesen
8	Pazarkoy	18	ciflik	28	Velikoy
9	Buyukkoy	19	Melyat	29	Tersane
10	Çayeli	20	Pazar		

The table in Appendix 2 has been prepared in order to indicate exactly which factories are matched with tea purchasing centers. According to this table, the tea purchasing center in each row is matched with the tea factory indicated opposite. In other words, the tea plant that comes out of this tea purchasing center should be taken to the specified factory. The first 10 rows of the obtained result have been given in Table 4. All matches have been given in Appendix 1.

Table 4. Tea purchase center and factory match (first 10 lines).

Tea Purchase Center	Factory
Akdere Village	Pazar
Akkaya Village	Pazar
Arıcılar Village	Çayeli
Armağan Village	Pazar
Aşağıdurak Village	Çayeli
Bayırcık Village	Çayeli
Beyazkaya Village	Pazar
Çıraklar Village	Pazar
Doğanay Village	Çayeli
Duygulu Village	Pazar

The number of tea purchasing centers assigned to each factory is given in Table 5. When the table is examined, Veliköy is the factory with the most assigned with 28 centers, while Melvat is the factory with the least assigned with 3 purchasing centers.

Table 5. Number of tea purchasing centers assigned to factories.

Factory Name	Number of Assigned Center	Factory Name	Number of Assigned Center
Pazar	22	Işıklı	3
Ambarlık	20	Kalkandere	10

Ardeşen	16	Kemalpaşa	15
Arhavi	10	Kendirli	12
Aşıklar	22	Kirazlık	3
Azaklı	17	Melyat	14
Büyükköy	19	Muratlı	9
Camıdağ	10	Musadağı	14
Çayeli	21	Pazarköy	25
Çiflik	9	Salarha	28
Cumhuriyet	21	Selimiye	18
Derepazarı	17	Taşçılar	6
Gündoğdu	12	Tersane	6
Güneysu-Ulucami	15	Veliköy	11
		Zihniderin	26
		Total	431

5. Conclusions and Discussion

Due to the rapid burning of the tea leaf, the tea plant at the tea purchase center must be delivered to the factories as quickly as possible. In the study, matching has been carried out between tea purchasing centers and factories so that the sum of the distances was minimum.

As a result of the study, it has been seen that the tea purchasing centers in each village do not need to deliver products only to the factory located in the district to which they are affiliated. This situation shows that the factory mapping of purchasing centers should be based on a scientific method, and various advantages can be achieved accordingly. It can be said that the inclusion of cluster analysis in the model helps in minimizing the problem. If cluster analysis had not been included in the model, mapping would have to be made between 431 purchasing centers and 29 factories. However, together with the cluster analysis, this matching has been carried out between 29 cluster centers and 29 factories. Also, it has been observed that more purchasing centers were assigned to some factories. Based on these numbers, necessary capacity planning can be made.

The study is limited only to the cities of Rize and Artvin. The results can be expanded by including the cities of Trabzon and Giresun in the analysis. The matching process can be renewed considering the capacities of the factories and the amount of production in the tea purchasing centers. Some companies are trying to determine new factory locations especially for the production of organic tea (white, green, etc.). Therefore, the study can be expanded to provide a new factory location proposal. In the next study, it is aimed to produce a solution with the extended one-step FCM

algorithm by including the altitude parameter in the analysis due to the altitude difference in the Black Sea Region. Therefore, the study revealed results that will form the basis for production and planning.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

References

- Bezdek, J. C. (1981). *Pattern recognition with fuzzy objective function algorithms*. Boston, ABD: Springer.
- Bhatt, P., Sarangi, S., Pappula, S. (2018). Coarse clustering and classification of images with CNN features for participatory sensing in agriculture. *The International Conference on Pattern Recognition Applications and Methods* (pp.488-495). Portugal.
- Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Çaykur). (2017). İstatistik bülten, Retrieved from <http://caykur.gov.tr/CMS/Design/Sources/Dosya/Yayinlar/281.pdf>.
- Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Çaykur). (2019). Üniteler. Retrieved from <http://caykur.gov.tr/Pages/Tanitim/FotoGaleri.aspx?ItemId=222>
- Dragulescu, A., Arendt, C. (2020). xlsx: Read, Write, Format Excel 2007 and Excel 97/2000/XP/2003 Files. R package version 0.6.5. <https://CRAN.R-project.org/package=xlsx>
- Dunn, J. C. (1974). Fuzzy relative of the ISODATA process and its use in detecting compact well-separated clusters. *Journal of Cybernetics*, 3(3), 32–57.
- Emel, G. G., Taşkın, Ç. (2002). Genetik algoritmalar ve uygulama alanları. *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 21(1), 129-152.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2018). Document CCP:TE 18/CRS1, Retrieved from <http://www.invest-data.com/eWebEditor/uploadfile/2020041616145273605009.pdf>.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics (FAOSTAT). Retrieved from <http://www.fao.org/faostat/en/>
- Hamilton-Miller, J. M. T. (2001). Anti-cariogenic properties of tea (*Camellia sinensis*). *Journal of medical microbiology*, 50(4), 299-302.
- John, H. (1992). Holland genetic algorithms. *Scientific american*, 267(1), 44-50.
- Kassambara A., Mundt, F. (2020). factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.7. <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>
- Majumdar, J., Naraseeyappa, S., Ankalaki, S. (2017). Analysis of agriculture data using data mining techniques: application of big data. *Journal of Big Data*, 4(1), 1-15.
- Meyer, D., Dimitriadou, E., Hornik, K., Weingessel, A., and Leisch, F. (2021). e1071: Misc Functions of the Department of Statistics, Probability Theory Group (Formerly: E1071), TU Wien. R package version 1.7-9. <https://CRAN.R-project.org/package=e1071>
- Mitchell, M., & Forrest, S. (1994). Genetic algorithms and artificial life. *Artificial life*, 1(3), 267-289.
- Mwangi, M., & Kariuki, S. (2015). Factors determining adoption of new agricultural technology by smallholder farmers in developing countries. *Journal of Economics and sustainable development*, 6(5), 208-206.
- Nicolopoulou-Stamati, P., Maipas, S., Kotampasi, C., Stamatis, P., & Hens, L. (2016). Chemical pesticides and human health: the urgent need for a new concept in agriculture. *Frontiers in Public Health*, 4, 148.

- Peeters, A., Zude, M., Käthner, J., Ünlü, M., Kanber, R., Hetzroni, A., Ben-Gal, A. (2015). A multivariate spatial clustering method for partitioning tree-based orchard data into homogenous zones. In Precision agriculture'15 (pp. 384-396). Wageningen Academic Publishers.
- R Core Team. (2018). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. Retrieved from <https://www.R-project.org>.
- RStudio Team (2020). RStudio: Integrated Development for R. RStudio, PBC, Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.
- Scrucca, L. (2013). GA: A Package for Genetic Algorithms in R. *Journal of Statistical Software*, 53(4), 1-37. <https://doi.org/10.18637/jss.v053.i04>
- Servadio, P., Verotti, M. (2018). Fuzzy clustering algorithm to identify the effects of some soil parameters on mechanical aspects of soil and wheat yield. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 16(4), e0206.
- Singh, G., Atwal, S.K. (2017). Classification and clustering in yield prediction based on soil properties. *International Journal of Advanced Research in Computer Science*, 8(7), 253-258.
- Sun, Z. X., Liu, J., Qiu, Z. L., Zhao, S. P., & Zang, L. (2003). Study on the variation of cold resistance of tea plant in shandong province. *Journal of Tea Science*, 23(1), 61-65.
- Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü. (2022). Tarım ürünleri piyasaları: Çay. Retrieved from https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF_Tar%C4%B1m_%C3%9Cr%C3%BCnleri_Piyasalar%C4%B1/2022-Ocak_Tar%C4%B1m_%C3%9Cr%C3%BCnleri_Rapor%C4%B1/%C3%87ay,Ocak-2022,Tar%C4%B1m_%C3%9Cr%C3%BCnleri_Piyasa_Raporu--+.pdf
- Tea & Herbal Infusions Europe (THIE), Tea growing countries. Retrieved from <http://www.thie-online.eu/tea/tea-growing-countries/>.
- Thambipillai, T. P. (2015). *Strategic clustering of foundation suppliers of Sri Lankan tea and their impact on the macro supply network* (Master dissertation). Retrieved from <http://dl.lib.uom.lk/handle/123/10632>.
- Tie, J., Chen, W., Sun, C., Mao, T., Xing, G. (2018). The application of agglomerative hierarchical spatial clustering algorithm in tea blending. *Cluster Computing*, 22(3), 6059-6068.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). (2019). Retrieved from <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>.
- Tozlu, B. Okumuş, Şimşek, Aydemir, (2015). On-line monitoring of theaflavins and thearubigins ratio in Turkish black tea using electronic nose. *International Journal of Engineering*, 7(05), 8269.
- Wu, X., Zhu, J., Wu, B., Sun, J., Dai, C. (2018). Discrimination of tea varieties using FTIR spectroscopy and allied Gustafson-Kessel clustering. *Computers and Electronics in Agriculture*, 147, 64-69.

Appendix 1:

	Tea Purchasing Center	Factory		Tea Purchasing Center	Factory
1	AKDERE VILLAGE	Pazar	216	YAYLACILAR VILLAGE	Derepazarı
2	AKKAYA VILLAGE	Pazar	217	CAGLAYAN VILLAGE	Büyükköy
3	ARICILAR VILLAGE	Çayeli	218	CAYIRLI VILLAGE	Büyükköy
4	ARMAGAN VILLAGE	Pazar	219	DULGERLI VILLAGE	Büyükköy
5	ASAGIDURAK VILLAGE	Çayeli	220	ESENDERE VILLAGE	Büyükköy
6	BAYIRCIK VILLAGE	Çayeli	221	ESENTEPE VILLAGE	Büyükköy
7	BEYAZKAYA VILLAGE	Pazar	222	FINDIKLI VILLAGE	Büyükköy
8	CIRAKLAR VILLAGE	Pazar	223	GECITLI VILLAGE	Derepazarı
9	DOGANAY VILLAGE	Çayeli	224	HURMALIK VILLAGE	Büyükköy
10	DUYGULU VILLAGE	Pazar	225	HUSEYINHOCA VILLAGE	Büyükköy
11	ESKIARMUTLUK VILLAGE	Ardeşen	226	INCI VILLAGE	Salarha
12	GUNDOGAN VILLAGE	Çayeli	227	KAYABASI VILLAGE	Büyükköy
13	GUNAY VILLAGE	Çayeli	228	ORMANLI VILLAGE	Derepazarı
14	HOSDERE VILLAGE	Pazar	229	PINARKOY VILLAGE	Salarha
15	KACKAR VILLAGE	Zihniderin	230	SEYRANTEPE VILLAGE	Büyükköy
16	KIRAZLIK VILLAGE	Çayeli	231	SOGUKSU VILLAGE	Büyükköy
17	KOPRUKOY VILLAGE	Çayeli	232	UNALAN VILLAGE	Büyükköy

18	KURTULUS VILLAGE	Pazar	233	YENIGECITLI VILLAGE	Derepazarı
19	KUCUKKOY VILLAGE	Ardeşen	234	YENIKOY VILLAGE	Büyükköy
20	MANGANEZ VILLAGE	Çayeli	235	YESILKOY VILLAGE	Büyükköy
21	ORTAALAN VILLAGE	Ardeşen	236	YOKUSLU VILLAGE	Büyükköy
22	ONDER VILLAGE	Çayeli	237	YOLBASI VILLAGE	Salarha
	OZGUR VILLAGE	Çayeli	238	YUMURTATEPE VILLAGE	Salarha
23					
24	PINARLI VILLAGE	Çayeli	239	AKARSU VILLAGE	Selimiye
25	PIRINCLIK VILLAGE	Pazar	240	AKPINAR VILLAGE	Selimiye
26	SERINDERE VILLAGE	Pazar	241	AKTAS VILLAGE	Selimiye
27	SESLIKAYA VILLAGE	Pazar	242	AMBARLIK VILLAGE	Pazarköy
28	SINAN VILLAGE	Çayeli	243	AYANE VILLAGE	Salarha
29	SEHITLIK VILLAGE	Çayeli	244	AZAKLIHOCA VILLAGE	Salarha
30	SENDERE VILLAGE	Ardeşen	245	BALIKCILAR VILLAGE	Selimiye
31	SENYAMAC VILLAGE	Pazar	246	BESTEPE VILLAGE	Salarha
32	SENYURT VILLAGE	Ardeşen	247	BILDIRCINKOY VILLAGE	Salarha
33	YAMACDERE VILLAGE	Pazar	248	BOGAZ VILLAGE	Selimiye
34	YAVUZ VILLAGE	Pazar	249	CAMIDAGI VILLAGE	Pazarköy
35	YENIKOY VILLAGE	Çayeli	250	CAYBASI VILLAGE	Pazarköy
36	YENIYOL VILLAGE	Ardeşen	251	CAYCILAR VILLAGE	Salarha
37	YESILTEPE VILLAGE	Pazar	252	CIMENLI VILLAGE	Pazarköy
38	YUKARIDURAK VILLAGE	Çayeli	253	DEREBASI VILLAGE	Pazarköy
39	YURTSEVER VILLAGE	Ardeşen	254	DORTYOL VILLAGE	Pazarköy
40	ZEYTINLIK VILLAGE	Pazar	255	DUZKOY VILLAGE	Salarha
41	BEHICE VILLAGE	Çayeli	256	ELMALI VILLAGE	Pazarköy
	BOGAZICI VILLAGE	Güneysu- Ulucami	257	ERENKOY VILLAGE	Büyükköy
42					
43	CATKOY VILLAGE	Camıdağ	258	GOLGELI VILLAGE	Salarha
44	CAYIRDUZU VILLAGE	Çayeli	259	GUZELKOY VILLAGE	Pazarköy
45	DIKKAYA VILLAGE	Pazar	260	GUZELYURT VILLAGE	Pazarköy
46	GULLUKOY VILLAGE	Pazar	261	KARASU VILLAGE	Pazarköy
47	GUROLUK VILLAGE	Çayeli	262	KARAYEMIS VILLAGE	Pazarköy
48	KALE VILLAGE	Camıdağ	263	KETENLI VILLAGE	Selimiye
	KOMILO VILLAGE	Pazar	264	KIRKLARTEPESI VILLAGE	Salarha
49					
50	KOPRUBASI VILLAGE	Pazar	265	KOCATEPE VILLAGE	Salarha
51	MEYDANKOY VILLAGE	Camıdağ	266	KOPRULU VILLAGE	Pazarköy
	MOLLAVEYIS VILLAGE	Güneysu- Ulucami	267	KURTULUS VILLAGE	Selimiye
52					
53	ORTAKLAR VILLAGE	Camıdağ	268	KUCUKCAYIR VILLAGE	Pazarköy
	ORTANKOY VILLAGE	Güneysu- Ulucami	269	KUCUKKOY VILLAGE	Salarha
54					
55	ORTAYAYLA VILLAGE	Camıdağ	270	MELEK VILLAGE	Pazarköy
56	SIRAKOY VILLAGE	Camıdağ	271	ORTAPAZAR VILLAGE	Salarha
	SENKOY VILLAGE	Güneysu- Ulucami	272	ORNEK VILLAGE	Pazarköy
57					
	SENYUVA VILLAGE	Güneysu- Ulucami	273	PAZARKÖY VILLAGE	Selimiye
58					
59	TOPLUCA VILLAGE	Çayeli	274	PEKMEZLI VILLAGE	Selimiye
60	YAYLAKOY VILLAGE	Camıdağ	275	PINARBASI VILLAGE	Selimiye

61	YAZLIK VILLAGE	Camıdağ	276	SELIMIYE VILLAGE	Salarha
62	YOLKIYI VILLAGE	Güneysu- Ulucami	277	SOGUKCESME VILLAGE	Salarha
63	YUKARISIMSIRLI VILLAGE	Çayeli	278	SOGUTLU VILLAGE	Selimiye
64	ZILKALE VILLAGE	Camıdağ	279	SUTLUCE VILLAGE	Pazarköy
65	ABDULLAHHOCA VILLAGE	Zihniderin	280	TASKOPRU VILLAGE	Pazarköy
66	ARMUTLU VILLAGE	Cumhuriyet	281	TASLIK VILLAGE	Selimiye
67	AŞIKLAR VILLAGE	Zihniderin	282	TASPINAR VILLAGE	Selimiye
68	BASKOY VILLAGE	Veliköy	283	TEKKE VILLAGE	Pazarköy
69	BESIKCILER VILLAGE	Cumhuriyet	284	TOPKAYA VILLAGE	Salarha
70	BEYAZSU VILLAGE	Cumhuriyet	285	TUGLALI VILLAGE	Salarha
71	BUZLUPINAR VILLAGE	Veliköy	286	UZUNKOY VILLAGE	Salarha
72	CATALDERE VILLAGE	Veliköy	287	UCKAYA VILLAGE	Salarha
73	CESMELI VILLAGE	Cumhuriyet	288	VELIKOY VILLAGE	Selimiye
74	CINARTEPE VILLAGE	Zihniderin	289	YEMISLIK VILLAGE	Salarha
75	CILINGIR VILLAGE	Zihniderin	290	YENIDOGAN VILLAGE	Selimiye
76	CUKURLUHOCA VILLAGE	Veliköy	291	YENIGUZELKOY VILLAGE	Pazarköy
77	DEMIRHISAR VILLAGE	Cumhuriyet	292	YENIKALE VILLAGE	Selimiye
78	DERECIK VILLAGE	Cumhuriyet	293	YENIKASARCILAR VILLAGE	Pazarköy
79	DUZGECIT VILLAGE	Zihniderin	294	YENISELIMIYE VILLAGE	Salarha
80	ERDEMLI VILLAGE	Zihniderin	295	YESILDERE VILLAGE	Pazarköy
81	ERENLER VILLAGE	Zihniderin	296	YOLUSTU VILLAGE	Salarha
82	ESENDAG VILLAGE	Zihniderin	297	YOLVEREN VILLAGE	Pazarköy
83	GEMICILER VILLAGE	Cumhuriyet	298	ZINCIRLIKOPRU VILLAGE	Selimiye
84	GURGENLI VILLAGE	Cumhuriyet	299	AKBUCAK VILLAGE	Ambarlık
85	GURPINAR VILLAGE	Veliköy	300	AKMESCIT VILLAGE	Aşıklar
86	GUZELTEPE VILLAGE	Cumhuriyet	301	AKTAS VILLAGE	Aşıklar
87	HAREMTEPE VILLAGE	Cumhuriyet	302	AKTEPE VILLAGE	Aşıklar
88	INCESIRT VILLAGE	Cumhuriyet	303	ALCILI VILLAGE	Aşıklar
89	INCESU VILLAGE	Veliköy	304	BALIKCI VILLAGE	Aşıklar
90	KACKAR VILLAGE	Zihniderin	305	BASKOY VILLAGE	Güneysu-Ulucami
91	KAPTANPASA VILLAGE	Veliköy	306	BOGAZLI VILLAGE	Ambarlık
92	KARAAGAC VILLAGE	Cumhuriyet	307	BUCAK VILLAGE	Ambarlık
93	KEMERKOY VILLAGE	Zihniderin	308	DAGDIBI VILLAGE	Aşıklar
94	KESTANELIK VILLAGE	Zihniderin	309	DARILI VILLAGE	Aşıklar
95	KOPRUBASI VILLAGE	Zihniderin	310	DEREBASI VILLAGE	Ambarlık
96	LATIFLI VILLAGE	Zihniderin	311	DERINSU VILLAGE	Aşıklar
97	MALTEPE VILLAGE	Cumhuriyet	312	DERNEK VILLAGE	Ambarlık
98	MUSADAĞI VILLAGE	Cumhuriyet	313	ELMALIK VILLAGE	Aşıklar
99	ORMANCIK VILLAGE	Veliköy	314	GUNEY VILLAGE	Aşıklar
100	ORTAKOY VILLAGE	Cumhuriyet	315	HAMIDIYE VILLAGE	Ambarlık
101	SARISU VILLAGE	Zihniderin	316	HANDAGI VILLAGE	Ambarlık
102	SEFALI VILLAGE	Zihniderin	317	HASKOY VILLAGE	Aşıklar
103	SELIMIYE VILLAGE	Zihniderin	318	HISARLI VILLAGE	Aşıklar
104	SESLIDERE VILLAGE	Zihniderin	319	IRMAK VILLAGE	Ambarlık

105	SIRTKOY VILLAGE	Zihniderin	320	IRMAKYENIKOY VILLAGE	Ambarlık
106	SIRINKOY VILLAGE	Cumhuriyet	321	KAYAGANTAS VILLAGE	Pazar
107	UZUNDERE VILLAGE	Veliköy	322	KESIKKOPRU VILLAGE	Aşıklar
108	YAMAC VILLAGE	Zihniderin	323	KUZAYCA VILLAGE	Zihniderin
109	YANIKDAG VILLAGE	Cumhuriyet	324	MERDIVENLI VILLAGE	Aşıklar
110	YAVUZLAR VILLAGE	Zihniderin	325	ORTAIRMAK VILLAGE	Ambarlık
111	YENICE VILLAGE	Veliköy	326	ORTAYOL VILLAGE	Ambarlık
112	YENIHISAR VILLAGE	Cumhuriyet	327	ORNEK VILLAGE	Zihniderin
113	YENITEPE VILLAGE	Cumhuriyet	328	PAPATYA VILLAGE	Ambarlık
114	YESILIRMAK VILLAGE	Zihniderin	329	SAHILKOY VILLAGE	Ambarlık
115	YESILKOY VILLAGE	Cumhuriyet	330	SESSIZDERE VILLAGE	Ambarlık
116	YESILTEPE VILLAGE	Veliköy	331	SIVRIKALE VILLAGE	Aşıklar
117	YILDIZELI VILLAGE	Cumhuriyet	332	SIVRITEPE VILLAGE	Ambarlık
118	ZAFER VILLAGE	Aşıklar	333	SUBASI VILLAGE	Aşıklar
119	BAHATTINPASA VILLAGE	Derepazarı	334	SUCATI VILLAGE	Aşıklar
120	BURUCEK VILLAGE	Salarha	335	SULAK VILLAGE	Aşıklar
121	CAKMAKCILAR VILLAGE	Salarha	336	SEHITLIK VILLAGE	Pazar
122	CESME VILLAGE	Derepazarı	337	SENDERE VILLAGE	Zihniderin
123	CUKURLU VILLAGE	Salarha	338	SENTEPE VILLAGE	Ambarlık
124	ESENTEPE VILLAGE	Derepazarı	339	TEKTAS VILLAGE	Zihniderin
125	KIRAZDAGI VILLAGE	Derepazarı	340	TOPLUCA VILLAGE	Ambarlık
126	MALTEPE VILLAGE	Derepazarı	341	TUTUNCULER VILLAGE	Aşıklar
127	SANDIKTAS VILLAGE	Derepazarı	342	UGRAK VILLAGE	Ambarlık
128	UZUNKAYA VILLAGE	Salarha	343	YAVUZ VILLAGE	Aşıklar
129	YANIKTAS VILLAGE	Derepazarı	344	YEMISLI VILLAGE	Ambarlık
130	ARILI VILLAGE	Ardeşen	345	YESILKOY VILLAGE	Aşıklar
131	ASLANDERE VILLAGE	Gündoğdu	346	YUCEHISAR VILLAGE	Ambarlık
132	AVCILAR VILLAGE	Ardeşen	347	ARILI VILLAGE	Kemalpaşa
133	BEYDERE VILLAGE	Gündoğdu	348	ASAGISAHINLER VILLAGE	Kemalpaşa
134	CENNET VILLAGE	Gündoğdu	349	BALIKLI VILLAGE	Tersane
135	CAGLAYAN VILLAGE	Gündoğdu	350	BASKOY VILLAGE	Musadağı
136	CINARLI VILLAGE	Ardeşen	351	BOYUNCUK VILLAGE	Tersane
137	DERBENT VILLAGE	Gündoğdu	352	DERECIK VILLAGE	Kemalpaşa
138	DOGANAY VILLAGE	Gündoğdu	353	DEREUSTU VILLAGE	Kendirli
139	DUZKOY VILLAGE	Çiflik	354	DIKYAMAC VILLAGE	Kemalpaşa
140	GURSU VILLAGE	Ardeşen	355	DULGERLI VILLAGE	Tersane
141	HARA VILLAGE	Ardeşen	356	GUNESLI VILLAGE	Kendirli
142	IHLAMURLU VILLAGE	Gündoğdu	357	GUNGOREN VILLAGE	Kendirli
143	KARAALI VILLAGE	Ardeşen	358	GURGENCİK VILLAGE	Kendirli
144	KIYICIK VILLAGE	Kendirli	359	KAVAK VILLAGE	Kendirli
145	MEYVALI VILLAGE	Ardeşen	360	KEMERKOPRU VILLAGE	Kendirli
146	SAATKOY VILLAGE	Gündoğdu	361	KESTANEALAN VILLAGE	Kemalpaşa
147	SULAK VILLAGE	Gündoğdu	362	KIRECLİK VILLAGE	Kendirli
148	SUMER VILLAGE	Gündoğdu	363	KONAKLI VILLAGE	Kendirli
149	TEPECİK VILLAGE	Ardeşen	364	KUCUKKOY VILLAGE	Kemalpaşa
150	YAYLACILAR VILLAGE	Gündoğdu	365	ORTACALAR VILLAGE	Kemalpaşa

151	YENIKOY VILLAGE	Ardeşen	366	SIRTOBA VILLAGE	Kemalpaşa
152	YENISEHITLIK VILLAGE	Gündoğdu	367	SOGUCAK VILLAGE	Tersane
153	ASMALIIRMAK VILLAGE	Azaklı	368	SENKOY VILLAGE	Kendirli
154	BALLIDERE VILLAGE	Pazarköy	369	TEPEYURT VILLAGE	Kemalpaşa
155	BASKOY VILLAGE	Azaklı	370	ULAS VILLAGE	Kendirli
156	BULUTLU VILLAGE	Azaklı	371	ULUKENT VILLAGE	Kemalpaşa
157	CAMLICA VILLAGE	Azaklı	372	UCIRMAK VILLAGE	Tersane
158	DUMANKAYA VILLAGE	Azaklı	373	UCLER VILLAGE	Kemalpaşa
159	GUNELI VILLAGE	Azaklı	374	YILDIZLI VILLAGE	Tersane
160	GURGEN VILLAGE	Azaklı	375	YOLGECEN VILLAGE	Kendirli
161	ISLAHIYE VILLAGE	Azaklı	376	YUKARISAHINLER VILLAGE	Kemalpaşa
162	KIBLEDAGI VILLAGE	Azaklı	377	ADAGUL VILLAGE	Muratlı
163	KIREMIT VILLAGE	Azaklı	378	AKPINAR VILLAGE	Çiflik
164	ORTAKOY VILLAGE	Azaklı	379	ALACA VILLAGE	Muratlı
165	SELAMET VILLAGE	Azaklı	380	AMBARLI VILLAGE	Muratlı
166	TEPEBASI VILLAGE	Azaklı	381	ARALIK VILLAGE	Işıklı
167	YARIMADA VILLAGE	Azaklı	382	ARKAKOY VILLAGE	Muratlı
168	YENICAMI VILLAGE	Selimiye	383	ATANOGLU VILLAGE	Işıklı
169	YENIKOY VILLAGE	Azaklı	384	AVCILAR VILLAGE	Muratlı
170	YESILKOY VILLAGE	Azaklı	385	BALCI VILLAGE	Muratlı
171	YESILYURT VILLAGE	Pazarköy	386	BOGAZKOY VILLAGE	Arhavi
172	YUKARIISLAHIYE VILLAGE	Azaklı	387	CAMILI VILLAGE	Taşçılar
173	YUKSEKKOY VILLAGE	Pazarköy	388	CIVAN VILLAGE	Çiflik
174	AKYAMAC VILLAGE	Güneysu- Ulucami	389	CAVUSLU VILLAGE	Arhavi
175	BILENKOY VILLAGE	Güneysu- Ulucami	390	CAYLIKOY VILLAGE	Çiflik
176	CAMLITEPE VILLAGE	Güneysu- Ulucami	391	CIFTEKOPRU VILLAGE	Çiflik
177	HILAL VILLAGE	Güneysu- Ulucami	392	DEMIRCILER VILLAGE	Çiflik
178	KANTARLI VILLAGE	Güneysu- Ulucami	393	DUZENLI VILLAGE	Taşçılar
179	LEVENTKOY VILLAGE	Güneysu- Ulucami	394	DUZKOY VILLAGE	Çiflik
180	NURLUCA VILLAGE	Güneysu- Ulucami	395	EFELER VILLAGE	Taşçılar
181	YALTKAYA VILLAGE	Güneysu- Ulucami	396	FINDIKLI VILLAGE	Çiflik
182	AYVALIK VILLAGE	Melyat	397	GUNESLI VILLAGE	Arhavi
183	BALLIKOY VILLAGE	Kalkandere	398	GURESEN VILLAGE	Arhavi
184	BASKOY VILLAGE	Camidağ	399	GUZELYURT VILLAGE	Arhavi
185	BAYIRKOY VILLAGE	Melyat	400	IBRIKLI VILLAGE	Muratlı
186	CEVIZLIK VILLAGE	Büyükköy	401	KALE VILLAGE	Çiflik
187	CAMLIKKOY VILLAGE	Melyat	402	KARSIKOY VILLAGE	Arhavi
188	CATALTEPE VILLAGE	Kalkandere	403	KAYADIBI VILLAGE	Arhavi
189	CICEKLI VILLAGE	Kalkandere	404	KAYALAR VILLAGE	Taşçılar
190	CIFTEKOPRU VILLAGE	Kalkandere	405	KAYNARCA VILLAGE	Işıklı
191	DEMIRKAPI VILLAGE	Melyat	406	MARALKOY VILLAGE	Taşçılar

192	DEREKOY VILLAGE	Melyat	407	ORUCULER VILLAGE	Arhavi
193	DIKTAS VILLAGE	Kalkandere	408	SEREFİYE VILLAGE	Arhavi
194	ESKICE VILLAGE	Kalkandere	409	TARAKLI VILLAGE	Muratlı
195	GOLYAYLA VILLAGE	Kalkandere	410	UGURKOY VILLAGE	Taşçılar
196	GURDERE VILLAGE	Melyat	411	YESILKOY VILLAGE	Arhavi
197	GUVENKOY VILLAGE	Melyat	412	ZORLU VILLAGE	Muratlı
198	IHLAMUR VILLAGE	Büyükköy	413	BALIK VILLAGE	Musadağı
199	ILICAKOY VILLAGE	Melyat	414	BASKOY VILLAGE	Musadağı
200	KAMA VILLAGE	Kalkandere	415	BASOBA VILLAGE	Musadağı
201	MESEKOY VILLAGE	Kalkandere	416	CAMLI VILLAGE	Kemalpaşa
202	ORTAKOY VILLAGE	Melyat	417	CAVUSLU VILLAGE	Musadağı
203	RUZGARLI VILLAGE	Melyat	418	CIMENLI VILLAGE	Musadağı
204	SIVRIKAYA VILLAGE	Melyat	419	ESENKIYI VILLAGE	Musadağı
205	SIMSIRLI VILLAGE	Büyükköy	420	ESMEKAYA VILLAGE	Musadağı
206	TOZKOY VILLAGE	Kalkandere	421	GUNESLI VILLAGE	Musadağı
207	TULUMPINAR VILLAGE	Melyat	422	GUVERCINLI VILLAGE	Kemalpaşa
208	YAGCILAR VILLAGE	Melyat	423	HENDEK VILLAGE	Musadağı
209	YERELMA VILLAGE	Melyat	424	VILLAGENCULAR VILLAGE	Musadağı
210	BUYUKÇİFTLİKVILLAGE VILLAGE	Derepazarı	425	PINARLI VILLAGE	Musadağı
211	ÇİFTLİK VILLAGE	Derepazarı	426	SUBASI VILLAGE	Musadağı
212	DENIZGOREN VILLAGE	Derepazarı	427	YESILKOY VILLAGE	Kemalpaşa
213	KALECIK VILLAGE	Derepazarı	428	YOLDERE VILLAGE	Musadağı
214	KOSKLU VILLAGE	Derepazarı	429	CUMHURİYET	Kirazlık
215	TASHANE VILLAGE	Derepazarı	430	SELİMİYE	Kirazlık
			431	UZUNYALI	Melyat

Giresun İlinde Kentsel Katı Atıkların Miktar, Kompozisyon ve Yönetiminin İncelenmesi

Fulya AYDIN TEMEL¹, Nurdan Gamze TURAN^{2*}

Öz

Bu çalışmada, Giresun ili Merkez ilçede kentsel katı atıkların kompozisyonu incelenmiş ve TÜİK tarafından sunulan miktar ve yönetime ait veriler kullanılarak ilin kentsel katı atık profili oluşturulmuştur. Karadeniz bölgesinin bir sahil kenti olan Giresun ilinde kentsel katı atıklar karışık olarak toplanmakta olup düzenli depolama alanında bertaraf edilmektedir. İlde kentsel katı atık kompozisyonunun yaklaşık %60'ını organik atıklar oluşturmaktadır. İlde kentsel katı atıkların geri dönüşüm potansiyeli %30,05 olmasına rağmen %2,04 oranında geri dönüşüm sağlanabilmektedir. Organik atık miktarının fazla olması, entegre atık yönetiminde kompostlaştırma ve biyometanizasyon seçeneklerini ön plana çıkarmaktadır. Bununla birlikte, ilde atıkların karışık toplanması her iki seçeneğin de uygulanmasını sınırlandırmaktadır. Kaynakta ayrı toplama organik atıkların değerlendirilmesinde de önemli ve zorunlu bir adımdır.

Anahtar Kelimeler: Kentsel katı atık, Sürdürülebilir atık yönetimi, Atık kompozisyonu, Giresun.

Investigation of the Amount, Composition, and Management of Municipal Solid Wastes in Giresun

Abstract

In this study, the composition of municipal solid wastes in Giresun province was examined and the municipal solid waste profile of the province was created by using the amount and management data provided by TUIK. In Giresun, which is a coastal city in the Black Sea region, municipal solid wastes are collected in a mixed manner and are disposed of in the sanitary landfill. Organic wastes constitute approximately 60% of the municipal solid waste composition in the province. Although the recycling potential of municipal solid wastes in Giresun is 30.05%, it can be recycled at a rate of 2.04%. The high amount of organic waste brings composting and biometanization options to the fore in integrated waste management. However, the mixed collection of waste in the province limits the implementation of both options. Separate collection at the source is an important and mandatory step in the evaluation of the wastes.

Keywords: Municipal solid waste, Sustainable waste management, Waste composition, Giresun.

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, fulya.temel@giresun.edu.tr

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, gturan@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-8042-9998>

²<https://orcid.org/0000-0001-6500-6188>

1. Giriş

Hızlı nüfus artışı ile birlikte artan ve çeşitlenen talepler endüstriyel üretimde ve teknolojide gelişmelere yol açmıştır. Tüketim alışkanlıklarının değişmesi ise oluşan katı atık içeriğinin çeşitlenmesine ve miktarının artmasına neden olmaktadır (Chen ve ark., 2020). Toplumlar, kentsel katı atıkların yönetimi ile ilgili bazı yasalar geliştirmiş olsa da, bugün gelişmekte olan birçok ülkede evsel nitelikli katı atıkların yönetiminde ciddi sorunlar ile karşı karşıya kalınmaktadır (Alshehrei ve Ameen, 2021; Ding ve ark., 2021). Günümüzde, dünya genelinde %33'ü güvenli bir şekilde yönetilemeyen 2.01 milyar ton atık üretilmektedir. Ayrıca araştırmalar, dünya nüfusunun 2030 yılında 8,6 milyar, 2050 yılında ise 9,8 milyar olacağını göstermektedir. Nüfus artışıyla bağlantılı olarak oluşacak kentsel katı atık miktarının ise 2050 yılında 3,4 milyar tona ulaşacağı öngörülmektedir (Wang ve ark., 2020). İnsan sağlığını ve diğer canlıların hayatını tehlikeye atmamak, havayı, suyu ve toprağı kirletmemek, hammadde ve enerji potansiyelini etkili kullanmak için entegre katı atık yönetimi büyük önem taşımaktadır (Tabasaran ve ark., 2016).

Kentsel katı atıklar genellikle organik atıklar, kağıt, metal, plastik, cam ve diğer atıklar şeklinde sınıflandırılmaktadır. Dünya genelindeki kentsel katı atıkların kompozisyonu %44 organik atık, %17 kağıt, %12 plastik, %5 cam, %4 metal ve %18 diğer atıklar şeklindedir. Bununla birlikte, gelir düzeyinin atık bileşimini değiştirdiği ve gelir düzeyinin artmasıyla geri dönüştürülebilir/yeniden kullanılabilir atık miktarının arttığı görülmektedir (Iqbal ve ark., 2020).

Kentsel katı atıkların sürdürülebilir yönetimi planlama, tasarım, işletme ve hizmet aşamalarından oluşmaktadır. Sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşılması ve çevresel kalitenin korunması amacıyla mevcut bertaraf yöntemleri ve yönetim stratejileri geliştirilmiştir. Bu sayede, atıkların yeniden kullanılması, geri dönüştürülmesi, enerji kazanımı ve sosyal olarak daha kabul edilebilir seçeneklerin oluşması sağlanmış olur. Sürdürülebilir atık yönetimi hedeflerine ulaşmak için teknik ve teknik olmayan yönleri bir bütün halinde analiz etmek gerekmektedir (Pires ve ark., 2011).

Katı atık bertarafında kullanılan yöntemler, düzenli depolama, kompostlaştırma, anaerobik çürütme ve termal yöntemlerdir (Reyes-Torres ve ark., 2018). Başta gelişmekte olan ülkeler olmak üzere 90 ülkenin katı atık yönetim sistemini inceleyen bir çalışma, depolamanın diğer bertaraf yöntemleri arasında en popüler yöntem olduğunu göstermiştir (Hoornweg ve Bhada-Tata, 2012). Basitliği, düşük yatırım ve işletme maliyetleri nedeniyle dünya çapında üretilen katı atığın yaklaşık %95'i düzenli depolama yoluyla bertaraf edilmektedir (Foo ve Hameed, 2009; Luo ve ark., 2020).

Kentsel katı atık miktar ve kompozisyon çalışmaları, atık yönetimi açısından temel araçlardır. Tutarlı bir prosedürün eksikliği ve bu tür çalışmalara kaynak bulunamaması, elde edilen verilerin çoğu zaman yetersiz ve düşük hassasiyette olmasına neden olmaktadır. Yetersiz miktarda numune

ile yapılan kompozisyon çalışmaları nedeniyle, numune alma işlemleri mevsimsel ve ekonomik değişimleri yansıtamamakta, kirlilik düzeyleri tespit edilememekte ve yerleşim yerlerindeki sosyo-kültürel ve ekonomik değişiklikler ile uyumlu olarak bu tür çalışmalar tekrarlanmamaktadır. Bu çalışmada, Giresun ili Merkez ilçede kentsel katı atıkların miktar, kompozisyon ve yönetimi yıllara bağlı olarak araştırılmış, mevcut sorunlar belirlenmiş ve çözüm alternatifleri sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Alanı

Çalışma alanı, Karadeniz Bölgesi'nin Doğu Karadeniz bölümünde yer alan bir sahil kenti olan Giresun ili Merkez ilçesidir. İlin 2020 nüfusu 448721 kişi olup, nüfus büyüklüğüne göre Türkiye'nin 38. ili konumundadır. Nüfus yoğunluğu kıyı şeridinde il ortalamasının üzerinde iken, bu oran, kıyı şeridinden iç kesimlere doğru gidildikçe belirgin bir şekilde il ortalamasının altına düşmektedir. Giresun ili 40° 07' ve 41° 08' kuzey enlemleri ile 37° 50' ve 39° 12' doğu boylamları arasında bulunmaktadır. İl doğuda Trabzon ve Gümüşhane, batıda Ordu, güneyde Sivas ve Erzincan, güneybatıda yine Sivas illeriyle komşu olup, kuzeyi Karadeniz ile çevrilidir. Giresun ili, 6934 km² yüzölçümü ile ülke topraklarının binde 8,5'ini kaplamaktadır. Merkez ilçe Giresun ilinin en kalabalık ilçesi olup 2020 yılı verilerine göre toplam il nüfusunun 140231 kişi ile %31,25'ini oluşturmaktadır.

2.2. Yöntem

Giresun ili Merkez ilçede kentsel katı atık kompozisyonu ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından geliştirilen "İşlem Görmemiş Kentsel Katı Atıkların Kompozisyonunun Belirlenmesinde Kullanılan Standart Test" (D 5231-92) isimli uluslararası yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde, ölçümün güvenilir düzeyde sağlanabilmesi için gerekli numune sayısı, ele alınan numunenin bileşenlerine ve istenen doğruluk seviyesine bağlıdır. Her bir numunede 100 kg'dan fazla atığın sınıflandırılması ve analiz edilmesi istatistiksel bir avantaj olarak önerilmektedir. Ancak 100 kg'lık atık numunesinden fazla sayıda analiz yapmak gerekmektedir.

Kompozisyon çalışması yürütülürken alınan örneklerin alanı en iyi şekilde temsil etmesi amacıyla farklı sosyo-kültürel ve ekonomik özelliklere sahip bölgelerden atık toplanmasına dikkat edilmiştir. Alınan numunelerin doğruluk hassasiyetini arttırmak ve hata payını azaltmak amacıyla yaklaşık 2-3 ton atık kullanılmıştır. Çalışma, yağışlı günlerde üstü kapalı alanda yapılmıştır. Ayıklama işlemi bittikten sonra her bir bileşen grubu elektronik kantarda tartılmıştır. Kompozisyon

çalışmasında her bir bileşenin toplam atıktaki kütleli oranı % ağırlık olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan bileşenler ve içerikleri Tablo 1’de sunulmaktadır.

Tablo 1. Atık bileşen kategorileri

Mutfak atıkları <i>Yiyecek atıkları</i>	Kağıt ve karton <i>Basılı yayınlar</i> <i>Dergiler</i> <i>Mukavva</i> <i>Diğer karışık kağıtlar</i>	Metal <i>Demirli metaller</i> <i>Alüminyum kutular</i> <i>Çelik kutular</i> <i>Diğer demirsiz metaller</i>
Plastik <i>PET şişeler</i> <i>PVC kaplar</i> <i>HDPE şişeler</i> <i>PP kutular</i> <i>Diğer plastikler</i>	Cam <i>Şeffaf camlar</i> <i>Yeşil camlar</i> <i>Kahverengi camlar</i> <i>Diğer camlar</i>	Diğer yanabilenler <i>Tekstil atıkları</i> <i>Kauçuk/deri atıkları</i> <i>Ahşap atıkları</i> <i>Diğer organikler</i>
	Diğer yanmayanlar <i>Seramik</i> <i>Tuğla</i> <i>Toz ve kül</i> <i>Diğer inorganikler</i>	

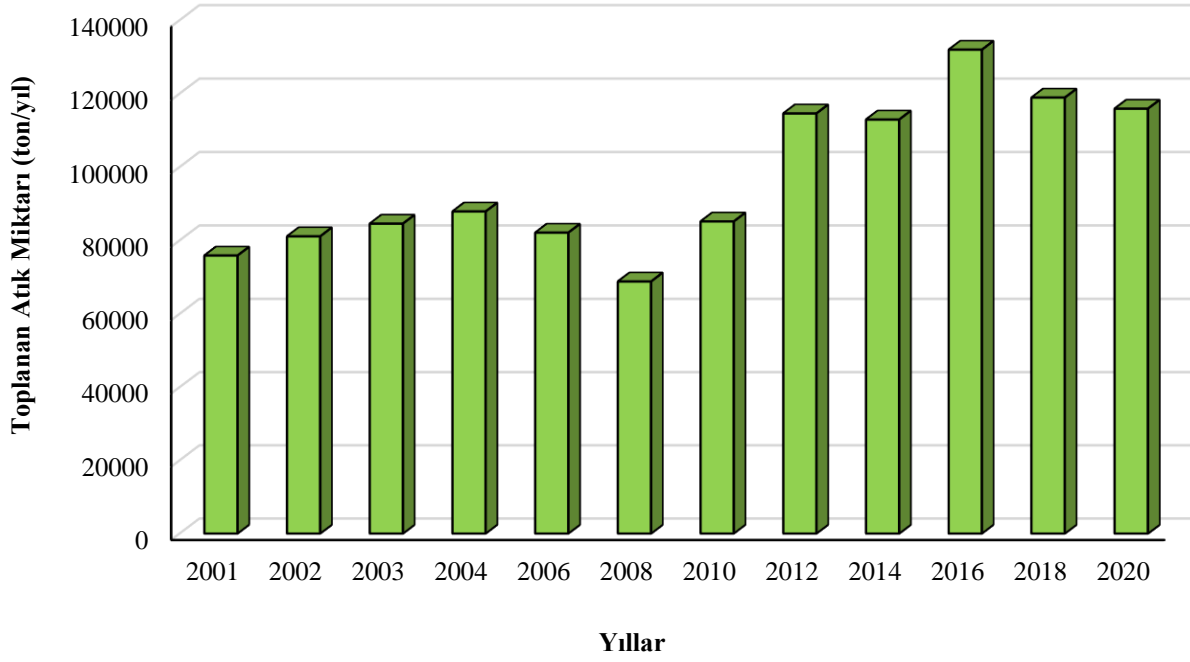
Kentsel katı atık miktar ve bertarafına ilişkin değerlendirmeler Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) Çevre İstatistikleri / Belediye Atık İstatistikleri verileri kullanılarak yapılmıştır (URL-1).

3. Bulgular ve Tartışma

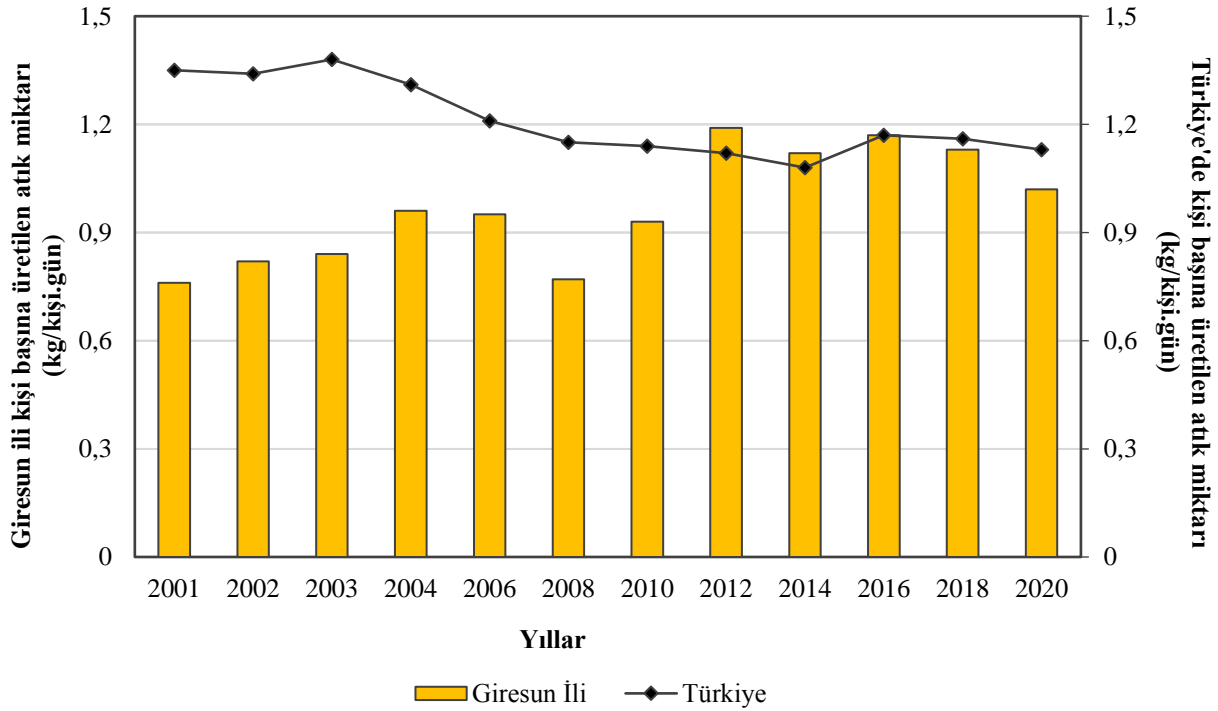
3.1. Kentsel Katı Atık Miktarları

Giresun ilinde toplanan atık miktarlarının yıllara göre değişimi Şekil 1’de grafik olarak sunulmaktadır. Şekil 1’den görüleceği üzere, Giresun ilinde toplanan atık miktarında yıllara göre değişimler olmakla birlikte genel bir artış gözlenmektedir. Bu artışta, nüfusun artması ve teknolojinin gelişmesiyle ürün çeşitliliğinin ve tüketim alışkanlıklarının değişmesinin etkisi büyüktür. İlde üretilen katı atık miktarı 2001 yılında 75884 ton iken, 2020 yılında %53 artarak 115889 ton’a ulaşmıştır.

İlde kişi başına üretilen atık miktarı da yıllara bağlı olarak artış göstermektedir. 2001 yılında kişi başına üretilen atık miktarı Giresun ilinde 0,7 kg/gün iken 2020 yılında 1,02 kg/gün’e yükselmiştir. İlde kişi başına üretilen atık miktarı 19 yılda yaklaşık olarak % 45,7 oranında artmıştır. Türkiye geneli ortalamalarına bakıldığında Giresun ilindeki durumun tersine, bir azalma olduğu gözlenmektedir. 2001 yılında Türkiye’de kişi başına üretilen atık miktarı 1,35 kg/gün iken 2020 yılında %16,3 azalarak 1,13 kg/gün olmuştur.



Şekil 1. Giresun ili yıllara göre toplanan atık miktarı



Şekil 2. Kişi başına üretilen atık miktarının değişimi

Giresun ili ve Türkiye genelinde kişi başına üretilen atık miktarlarının karşılaştırmalı grafiği Şekil 2’de verilmiştir. İlde kişi başına üretilen atık miktarı her ne kadar 2001-2010 yılları arasında Türkiye ortalamasının altında kalsa da 2012-2014 yıllarında ortalamanın üzerine çıkmış 2016

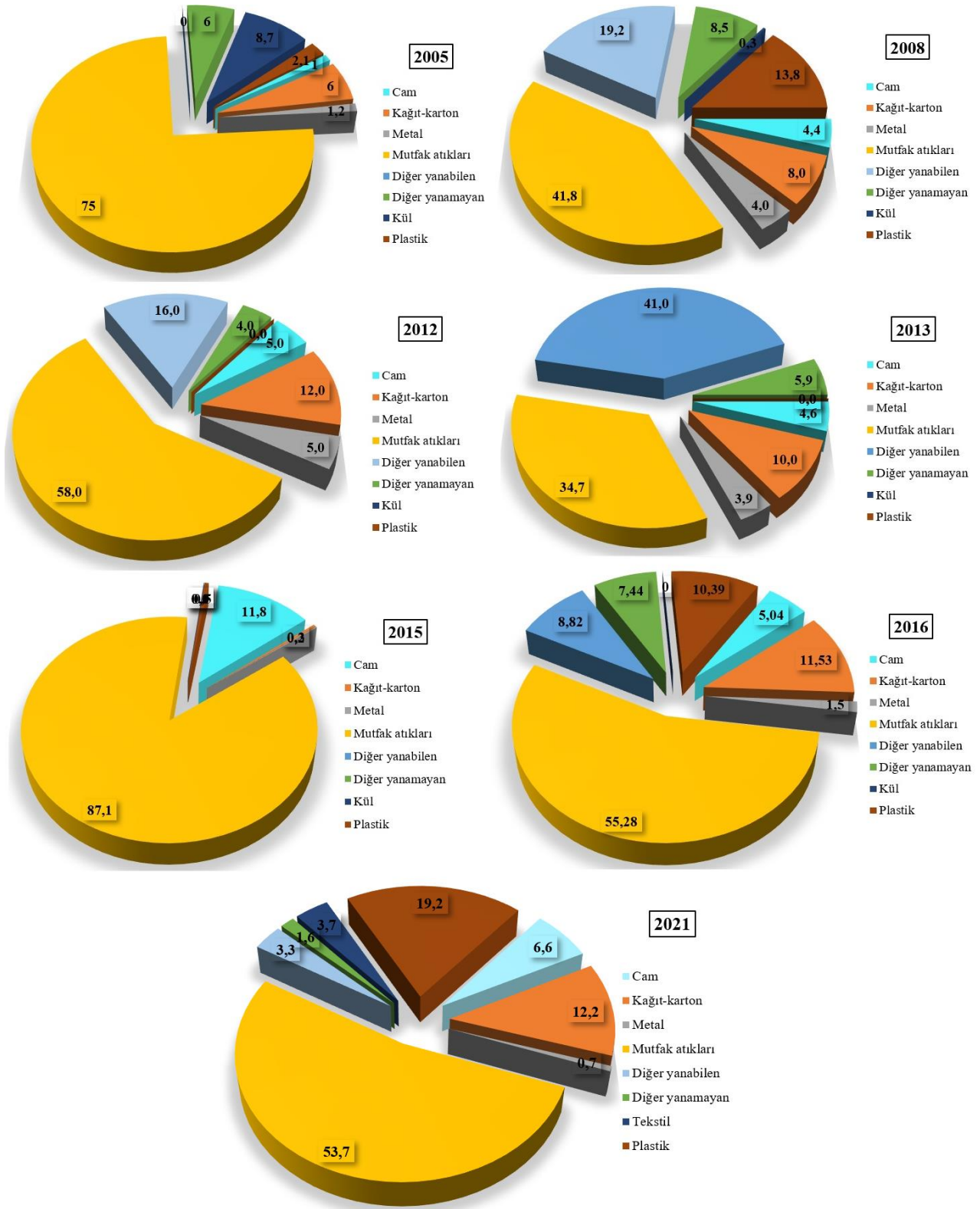
yılında ise Türkiye ortalaması ile eşdeğer bulunmuştur. 2020 yılında ise ilde kişi başına üretilen atık miktarı Türkiye ortalamasının yeniden altında kalmıştır.

3.2. Kentsel Katı Atıkların Kompozisyonu

İlde oluşan atıklar için atık kompozisyonu ile ilgili olarak farklı yıllara ait Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü tarafından hazırlanan Çevre Durum Raporlarında ve 2017 yılında gerçekleştirilen DOKAP “Düzenli Depolama Alanları İçin Yer Tespiti Çalışması ve Alternatif Katı Atık Bertaraf Sistemleri Araştırma Projesi” sonuç raporunda veriler bulunmasına rağmen bu veriler arasında bir homojenlik olmadığı, verilerin ardışık yıllarda dahi büyük sapmalar gösterdiği, her analizde farklı bileşenlerin kullanıldığı ve sonuç olarak yorumlamaya uygun olmadığı görülmektedir. İlde daha önce yürütülen kentsel katı atık kompozisyon çalışmaları ve 2021 yılında gerçekleştirilen çalışma sonuçları Şekil 3’de verilmektedir.

Mutfak atıkları il genelinde atık kompozisyonunda en yüksek oranda bulunan atık bileşeni olarak 2005 yılında %75, 2008 yılında %42, 2012 yılında %58, 2013 yılında %35, 2015 yılında %87 ve 2016 yılında ise %55 değerlerinde bulunmuştur. Değerlerin birbirinden çok farklı olmasının temel nedeni atık karakterizasyon çalışmasının uygun miktarda örnek ile gerçekleştirilmemesi, atık bileşen gruplarının rasgele seçilmesi ve örnekleme il genelini temsil etmemesidir. Mutfak atıklarında görülen bu değişkenlik tüm yıllarda incelenen diğer atık bileşenlerinde de mevcuttur. Plastik atıklar il genelinde önemli oranda üretilmesinde rağmen yapılan çalışmaların çoğunda atık bileşeni olarak değerlendirilmemiştir.

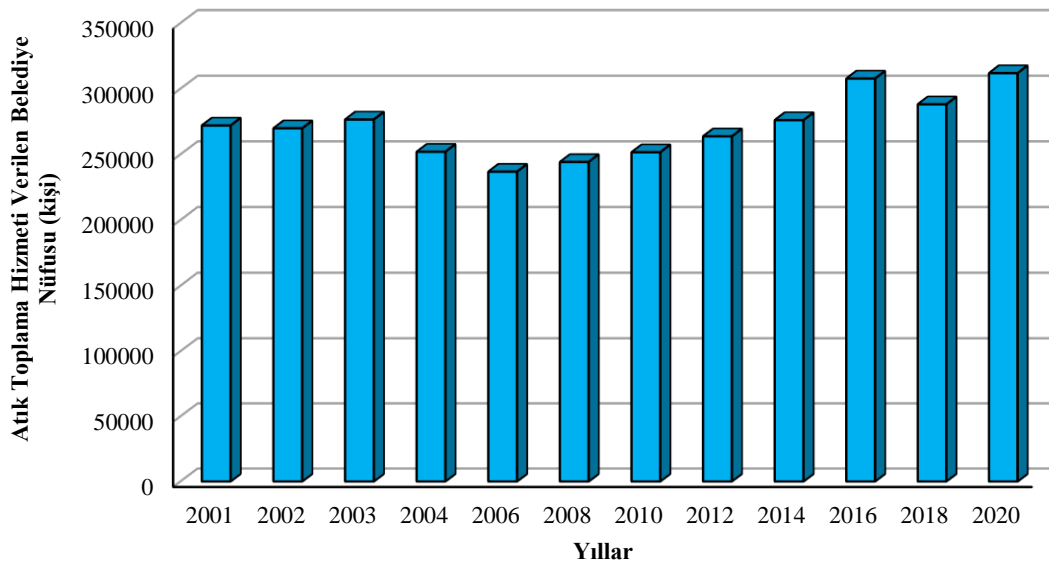
2021 yılında gerçekleştirilen son kompozisyon çalışmasında, Giresun ili Merkez ilçede kentsel katı atık kompozisyonunun ana bileşeni %53,66 ile mutfak atıklarıdır. İlçede kağıt/karton, plastik, cam ve metal atıklarının toplam miktarının kentsel katı atık kompozisyonundaki oranı %37,73’tür. İlçede diğer yanabilir atıkların toplam atık içerisindeki oranı %3,32, diğer yanamayan atıkların ise %1,57’dir.



Şekil 3. Giresun ilinde 2005-2021 yıllarına ait kompozisyon çalışmaları

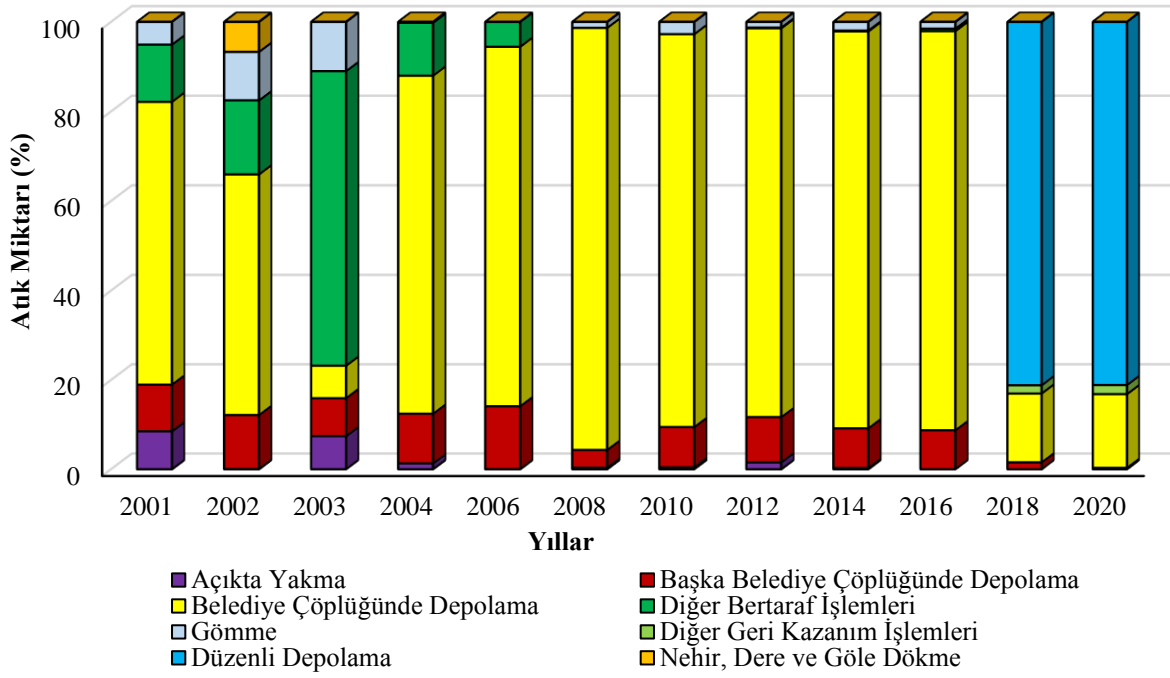
3.3. Kentsel Katı Atıkların Yönetimi

Giresun ilinde TÜİK verilerine göre 2001 yılında belediye nüfusunun %81'ine atık toplama hizmeti verildiği görülmektedir. Belediyenin atık toplama hizmeti her geçen yıl artarak 2020 yılında toplam belediye nüfusunun %97'sine ulaşmıştır. Şekil 4'te Giresun ilinde atık toplama hizmeti verilen belediye nüfusunun yıllara göre dağılımı görülmektedir. Bazı yıllarda görülen azalmaların nedeni, il içinde aktif olarak çalışan çöp toplayıcılarının belediye tarafından atıkların alınmasından önce atıkları ayırarak almalarıdır.



Şekil 4. Giresun ilinde yıllara göre atık toplama hizmeti verilen belediye nüfusunun değişimi

İlde toplanan kentsel katı atıkların 2001-2020 yılları arasındaki bertaraf yöntemleri Şekil 5'de gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere, 2001 yılından itibaren 2018 yılına kadar başlıca bertaraf yöntemi belediye ve başka belediye çöplüğüne dökme olmuştur. Belediye çöplük alanı il merkezine 4 km uzaklıkta bulunmaktadır. 2001-2016 yılları arasında toplanan katı atıkların ortalama %72,71'i belediye çöplüğünde, %9,72'si de başka belediye çöplüğünde vahşi olarak depolanmıştır. Ayrıca, toplanan atıkların %17,57'si ise gömme, açıkta yakma ve diğer yöntemlerle bertaraf edilmiştir.



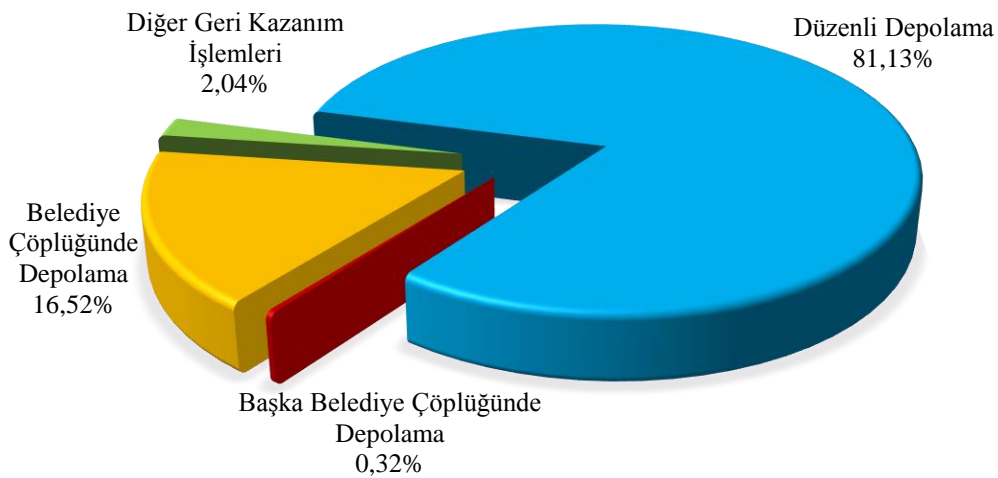
Şekil 5. Giresun ili bertaraf yöntemine göre atık miktarının değişimi (2001-2020)

Giresun ilinde Ekim 2015 tarihinden itibaren toplanan kentsel katı atıklar Görele ilçesinin Çavuşlu beldesi sınırlarında yer alan ve Giresun - Trabzon sahil yolundan 1 km içeride bulunan katı atık düzenli depolama tesisine kabul edilmeye başlanmıştır. Ancak tesis Aralık 2015'te idari mahkeme kararı ile kapatılmış ve atıklar yine ağırlıklı olarak vahşi depolama sahasında bertaraf edilmiştir. 2016 yılında ise ilde toplanan atıkların %97,93'ünün belediye ve başka belediye çöplüklerinde vahşi depolanarak, %2,07'sinin ise gömme ve diğer yöntemler ile bertaraf edildiği görülmektedir. Nisan 2017 tarihinde ilde düzenli depolama tesisi yeniden atık kabulüne başlamıştır. Şekil 6'da mevcut düzenli depolama sahasının coğrafik konumu verilmektedir.



Şekil 6. Giresun ili düzenli depolama tesisi konumu

TÜİK verilerine göre 2018 yılından itibaren başlıca bertaraf yönteminin vahşi depolama yerine düzenli depolama olduğu görülmektedir. 2020 yılında ilde toplanan katı atıkların yaklaşık %81,13'ü düzenli depolama ile bertaraf edilirken, sadece %16,84'ü vahşi depolama ile bertaraf edilmiştir. 2020 yılında gömme, açıkta yakma, dere/nehir/göl kenarlarına boşaltma gibi yöntemlerin kullanılmadığı dikkat çekmektedir. Ayrıca ilde gerçekleştirilen atık geri kazanım işlemleri de 2018 yılı itibari ile kayda geçmiş olup %1,85 olarak belirlenmiştir. 2020 yılında ise atık geri kazanım işlemleri oranı toplam atık bertaraf yöntemleri içerisinde %2,04'e yükselmiştir. Şekil 7'de 2020 yılına ait atık bertaraf yöntemlerinin yüzde dağılımları görülmektedir.



Şekil 1. Giresun ili 2020 yılı atık bertaraf yöntemlerinin dağılımı

Düzenli depolama, kompostlama, biyometanizasyon, yakma, piroliz ve gazifikasyon gibi katı atık bertaraf teknolojileri arasında kompostlama ve biyometanizasyon katı atık bileşiminde yüksek paya sahip organik atıkların uzaklaştırılmasında son zamanlarda popülerlik kazanan sürdürülebilir yöntemlerdir (Reyes-Torres ve ark., 2018).

Maddesel geri dönüşümde, mutfak ve diğer organik atıklar için yaygın olarak önerilen yöntem kompostlaştırmadır. Kompostlaştırma, organik atıkların biyokimyasal olarak parçalanarak kompost adı verilen ürüne dönüştürülmesi işlemidir. Kompostlaştırmanın toprak zenginleştirme, kirlilik remediasyonu, kirlilik önleme ve ekonomik değeri olan bir ürün oluşturma gibi çevresel ve ekonomik avantajları bulunmaktadır. Aynı zamanda, kompostlaştırma ile katı atık depolama alanlarında organik atıkların ayrışması sonucunda oluşan sızıntı suyu ve depo gazı sorunlarının da önüne geçilmesi ve depolama alanlarının kullanım ömürlerinin artması da sağlanmaktadır (Kabak ve ark., 2022; Aycan Dümenci ve ark., 2021).

Biyometanizasyon organik maddelerin anaerobik mikroorganizmalar ile ayrışması sırasında meydana gelen çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir süreçtir. Biyometanizasyon ile elektrik ve ısı enerjisi geri kazanımı, atık stabilizasyonu, serbest azot ve fosfor değeri yüksek ve bitkiler tarafında özümsemesi daha kolay olan organik gübre elde edilmesi, atıklardan koku ve patojen giderimi sağlanması (%80'e varan koku giderimi) mümkün olabilmektedir. Ayrıca biyometanizasyonun fosil yakıt kullanımının ve sera gazlarının oluşumunun azaltılması gibi iklim değişikliği üzerine önemli çevresel kazanımları da bulunmaktadır. %97 metan içeren 1 m³ biyogaz yaklaşık 1 litre benzine eşdeğer enerjiye sahiptir. Günümüzde teknolojinin ilerlemesi, biyokütle kaynaklarının artışı, enerji ihtiyacının artması ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin de artması ile biyogaz/biyometanizasyon tesislerine eğilim artmıştır (Bertin ve ark., 2012; Fernández-Nava ve ark.,2014)

4. Sonuçlar ve Öneriler

Ülkemizde illere ait kentsel katı atıkların miktar ve yönetimi ile ilgili olarak gerçekleştirilen istatistiksel çalışmalar yeterli veriler sunmakla birlikte, karakterizasyon çalışmaları sınırlı sayıdadır. Giresun ili için geçmişte yapılan kompozisyon çalışmaları bulunmaktadır. Ancak çalışmalara ait sonuçların hiçbirisi birbiriyle ilişkilendirilememekte, tamamen farklı kompozisyon analizleri sunmaktadır. Giresun iline ait sağlıklı verilerin elde edilmesi, ildeki sürdürülebilir katı atık yönetim planının hazırlanması açısından son derece önemlidir. İlde 2021 yılında yapılan son kentsel katı atık kompozisyon çalışmasında, %53,66 ile mutfak atıkları başlıca bileşen olup geri kazanılabilir atık miktarı %37,73 olarak belirlenmiştir.

İlde üretilen geri kazanılabilir atık miktarı oldukça yüksek olmasına rağmen TÜİK verilerine göre geri kazanım oranının %2,04 olduğu görülmektedir. Bu durum, il genelinde atıkların karışık olarak toplanmasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde diğer illerde de benzer sorunlar dikkati çekmektedir. Gerek atıkların doğaya verdikleri zararları önlemek, gerek mevcut düzenli depolama alanlarının kullanım ömürlerini uzatmak, gerekse bu atıkları geri dönüşümle ekonomiye kazandırmak için atıkların kaynağında ayrı olarak toplanması zorunludur.

İlde 2018 yılına kadar kentsel katı atıkların başlıca bertaraf yöntemi vahşi depolamadır. Ancak, 2020 yılından itibaren kentsel katı atıkların %81,13'ünün düzenli depolama ile bertaraf edildiği; sadece %16,84'ünün vahşi depolandığı; gömme, açıkta yakma, dere/nehir/göl kenarlarına boşaltma gibi yöntemlerin ise kullanılmadığı görülmektedir. Organik atık miktarının fazla olması, entegre atık yönetiminde kompostlaştırma ve biyometanizasyon seçeneklerini ön plana çıkarmaktadır. Bununla birlikte, ilde atıkların karışık toplanması her iki seçeneğin de uygulanmasını sınırlandırmaktadır. Kaynakta ayrı toplama organik atıkların değerlendirilmesinde de önemli ve

zorunlu bir adımdır. İlde pazar ve hal atıkları, park ve bahçe atıkları gibi karışık atık içermeyen ve tamamına yakını organik olan atıkların kompostlaştırılması entegre katı atık yönetimi için önerilen seçeneklerin başında gelmektedir.

Giresun ili kentsel katı atık kompozisyonu incelendiğinde yanabilir atıkların toplam atık içerisindeki oranının %60-70 olduğu görülmektedir. Giresun ili kentsel katı atıklarının içerik açısından yakma, beraber yakma, piroliz ve gazlaştırma gibi termal yöntemler ile bertarafı uygun olmasına rağmen, atıkların yüksek nem içeriği ve düşük ısı değeri doğrudan bu yöntemler ile bertarafını güçleştirmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hazırlanan “Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı 2023”te verilen atık yönetim stratejilerine göre, tesis kapasitesi 500 bin ton/yıl ve üzerinde olan iller, termal bertaraf uygulama açısından öncelikli iller kapsamında değerlendirilmektedir. Giresun ilinde toplam yanabilir atık miktarı 139 bin ton/yıl olduğu için Giresun ili termal bertaraf uygulanacak öncelikli iller arasında yer almamaktadır.

Sonuç olarak, ilin kentsel katı atıklarının kompozisyonu değerlendirildiğinde organik atıkların ağırlıklı olması dikkate alınarak biyometanizasyon, kompostlaştırma ve termal yöntemlerin düzenli depolama ile birlikte tercih edilmesi önerilmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Alshehrei, F., Ameen, F. (2021). Vermicomposting: A management tool to mitigate solid waste. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28, 3284-3293.
- Aycan Dümenci, N., Cagcag Yolcu, O., Aydın Temel, F., Turan, N. G. (2021). Identifying the maturity of co-compost of olive mill waste and natural mineral materials: Modelling via ANN and multi-objective optimization. *Bioresource Technology*, 338, 125516.
- Bertin, L., Bettini, C., Zanaroli, G., Frascari, D., Fava, F., (2012). A continuous-flow approach for the development of an anaerobic consortium capable of an effective biomethanization of a mechanically sorted organic fraction of municipal solid waste as the sole substrate, *Water Research*, 46, 413-424.

- Chen, T., Zhang, S., Yuan, Z. (2020). Adoption of solid organic waste composting products: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 272, 122712.
- Ding, Y., Zhao, Jun, Liu, J.W., Zhou, J., Cheng, L., Zhao, Jia, Shao, Z., Iris, Ç., Pan, B., Li, X., Hu, Z.T. (2021). A review of China's municipal solid waste (MSW) and comparison with international regions: Management and technologies in treatment and resource utilization. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126144.
- Fernández-Nava, Y., del Río, J., Rodríguez-Iglesias, J., Castrillón, L., Marañón, E., (2014). Life cycle assessment of different municipal solid waste management options: a case study of Asturias (Spain), *Journal of Cleaner Production*, 81, 178-189.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2009). An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 54–60.
- Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. (2012). *What a Waste: a Global Review of Solid Waste Management*. Washington, DC: World Bank.
- Iqbal, A., Liu, X., Chen, G.H. (2020). Municipal solid waste: Review of best practices in application of life cycle assessment and sustainable management techniques. *Science of The Total Environment*, 729, 138622.
- Kabak, E.T., Cagcag Yolcu, O., Aydın Temel, F., Turan, N. G. (2022). Prediction and optimization of nitrogen losses in co-composting process by using a hybrid cascaded prediction model and genetic algorithm. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135499.
- Luo, H., Zeng, Y., Cheng, Y., He, D., Pan, X. (2020). Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. *Sci. Total Environ.* 703, 135468.
- Pires, A., Martinho, G., Chang, Bin, N. (2011). Solid waste management in European countries: A review of systems analysis techniques. *Journal of Environmental Management*, 92, 1033–1050.
- Reyes-Torres, M., Oviedo-Ocaña, E.R., Dominguez, I., Komilis, D., Sánchez, A. (2018). A systematic review on the composting of green waste: Feedstock quality and optimization strategies. *Waste Management*, 77, 486–499.
- Tabasaran, O., Kranert, M., Öztürk, İ. (2016). *Katı Atık Yönetimi ve Teknolojileri*. İstanbul, Turkey: İSTAÇ.
- Wang, S., Yan, W., Zhao, F. (2020). Recovery of solid waste as functional heterogeneous catalysts for organic pollutant removal and biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126104.
- URL-1: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=119&locale=tr> (Erişim Tarihi: Kasım-Aralık 2021)

Yeraltı Petrol Boru Hatlarının Güzergâh Seçiminde Yüze ve Çevre Koşulları Kaynaklı Risklerin HTEA, Pareto ve AHP Yöntemleri ile İncelenmesi

Hülya KESKİN ÇİTİROĞLU¹, Deniz ARCA^{2*}, Eray CAN³

Öz

Petrol, günümüzde kentlerin hızla gelişmesiyle, kömür gibi oldukça yoğun olarak kullanılan fosil enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Bu enerji kaynağının, yeraltından çıkarılmasından, kullanıma hazır hale gelmesine ve hatta lojistiğine kadar olan bütün işlemlerde disiplinler arası çalışma, planlama ve projelendirilme uygulamalarının yapılması gerekmektedir. Petrol'ün lojistiğinde ya da taşınmasında, petrol boru hattı projelerinin önemi oldukça büyük bir paya sahiptir. Özellikle bu tür projelerin oluşturulmasında, güzergâh seçimlerinin önemi daha da artmaktadır. Petrol yakıtının lojistiği için hazırlanmış olan güzergâh projelerinde topografik (yüzeysel), jeolojik, çevresel vb. unsurları göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu projelerin hazırlanması sırasında, bu unsurlara bağlı bazı hata ve risklerle karşılaşmak da mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada Hata Türü Etkileri Analizi (HTEA), Pareto ve Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP) yöntemleri kullanılarak bu hata ve risklerin belirlenmesine çalışılmıştır. Yine bu hata ve riskler belirlenirken bu konu ile ilgili uzmanların literatürde belirtmiş oldukları risk ve hatalar da göz önüne alınarak bir çalışma ortaya konulmaya çalışılmış ve literatüre bu anlamda katkı verilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu yöntemler ile bulunan sonuçlar birbirleriyle de karşılaştırılmış ve sonuçlar grafiklerle desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yeraltı Petrol Boru Hattı, Risk ve Hata Analizleri, Hata Türü Etkiler Analizleri (HTEA), Pareto, Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP).

Investigation of Possible Risks and Failures in Terms of Surface and Environmental Conditions in the Route Selection of Underground Oil Pipeline with FMEA, Pareto and AHP Methods

Abstract

With the rapid development of cities today, oil is common intensely operated fossil energy origin such as coal. Experts from various fields should come together and work, planning and projecting practices should be carried out interdisciplinary in all processes from extracting this energy source from underground to making it ready for use and even logistics. Oil pipeline projects have a significant share in the logistics or transportation of petroleum fuel. Especially in the creation of such projects, the importance of route choices is increasing. In route projects prepared for the logistics of petroleum fuel, topographical (superficial), geological, environmental, etc. have to considered. During the preparation of these projects, it may be possible to encounter some failures and risks arising from these factors. Mentioned risks and failures have explained by using Failure Mode and Effects Analysis (FMEA), Pareto and Analytical Hierarchy Process (AHP) methods in the study. Again, while determining these failures and risks, a study was tried to be presented by taking into account the risks and failures stated by experts on this subject and it was purposed to help for literature of same content. Also, results found by these methods have measured with others and findings have supported by graphics.

Keywords: Underground Oil Pipeline, Risk and Failure Analysis, Failure Mode and Effects Analysis (FMEA), Pareto, Analytic Hierarchy Process (AHP).

¹Yatırım İzleme ve Koordinasyon Başkanlığı, YİKOB, 09100, Aydın, Türkiye, keskinhc@yahoo.com

²Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir MYO, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, 35360, Buca İzmir, Türkiye, deniz.arca@deu.edu.tr

³Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ulaştırma Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye, can.eray@hotmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-2999-9570> ²<https://orcid.org/0000-0002-0439-4938> ³<https://orcid.org/0000-0002-8192-1703>

1. Giriş

Ülkelerin her alanda enerjiye olan ihtiyaçları son yıllarda giderek artmıştır. Sanayileşme ve teknolojinin hızlı gelişimine bağlı olarak enerji talebindeki artış, kentlerdeki yaşam kalitesinin de artmasıyla birlikte daha da fazla hale gelmiştir. Petrol, enerji ihtiyacını karşılayan önemli doğal ve fosil kaynakların başında gelmektedir. Petrol taşımacılığını da kapsayan tehlikeli madde taşımacılığı, gerek enerji temini ve taşımacılık uygulamalarının bir aksaklığa meydan vermeden sürdürülebilmesi ve gerekse de can ve mal güvenliğinin temini için önem sunan konulardan biri olmaktadır (Erdal, 2018). Teknik altyapı taşıma tesislerinden biri olan petrol boru hatlarının inşası için iyi bir planlama yapılması ve güzergâh seçimi büyük öneme sahiptir (Dey, 2003). Nakil güzergâhlarının tespiti ise farklı değişkenlerin bir arada analizini ve değerlendirilmesini gerektiren hassas bir süreçtir (Yıldırım ve Yomralıoğlu, 2013). Özellikle bu alanda kullanılan Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS), yeraltı petrol boru hatlarına ait güzergâhların belirlenmesinde kullanılan çok kriterli analizlerin yapılmasında oldukça faydalı sonuçlar vermektedir. Petrol boru hattı güzergâhlarının belirlenmesi, pek çok farklı kurum ve farklı disiplinlerdeki teknik elemanların sorumluluk alanına girmektedir. Literatür çalışmalarında petrol boru hatlarının güzergâhlarında oluşabilecek risklerin tespit edilmesine yönelik Hata Ağacı Analizleri (FTA), Güçlü Zayıf Yönler, Fırsatlar Tehditler Analizi (SWOT), Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP), Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) gibi çeşitli risk analizi çalışmalarının yapıldığı görülmektedir. Can (2019) çevresel rüzgâr enerjisi santrali projeleri için fotogrametrik izleme haritalarında kullanılan hava fotoğrafına dayalı risklerin analizi için HTEA ve Pareto yöntemlerini kullanmıştır. Kwast-Kotlarek ve Heldak (2019) yüksek basınçlı bir gaz boru hattının bölümleri için açık kazı ve yatay sondaj yöntemlerinin maliyetlerine karar vermek için Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) yönteminden AHP'yi kullanmışlardır. Dawotola ve ark. (2009) hata olasılığına ve hatanın sonuçlarına dayalı olarak optimum bir seçim stratejisi önererek petrol ve gaz boru hatlarının tasarım, yapım, inceleme ve bakım politikasını desteklemek için birleşik bir AHP ve HTA önermişlerdir. Yıldırım ve Yomralıoğlu (2013) doğalgaz iletim hattı güzergâhlarına etki eden faktörleri tespit ettikten sonra AHP kullanılarak faktörlerin ağırlıklarını hesapladıkları çalışmalarında en uygun güzergâh tespiti için CBS ve AHP'nin avantajlarını vurgulamışlardır. Macharia ve ark. (2015) AHP kullanılarak CBS tabanlı petrol boru hattı güzergâhı belirlemelerde farklı alanlardaki uzmanlardan görüş alınması gerektiğini vurgulamışlardır. Işık (2018) çalışmasında, petrol nakliyesini temin eden iletim hatlarındaki metalik yapılarda, çevresel etkiler sebebiyle oluşan korozyona karşı alınabilecek önlemler üzerinde durmuştur. Savio ve Alpert (2008) petrol boru hattı risk değerlendirmesinin belirlenmesi için kontrol listesi sundukları çalışmalarında bu kontrol listesinin aynı zamanda Gaz Boru Hattı Risk Değerlendirmesi için de kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bir yeraltı boru hattı çalışması temel olarak güzergâh belirleme, inşaat ve işletme olmak üzere 3 ana

aşamadan oluşmaktadır. Güzergâh seçimi tüm projeyi etkileyeceği için en önemli bir aşamadır. Bu nedenle bu çalışmada yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçiminde yüzey ve çevre koşulları açısından karşılaşılabilecek olası riskler belirlenmiş ve bu olası risklere yönelik alınabilecek önlemler, konularında uzman kişilerin literatürde belirtmiş oldukları görüşleri de dikkate alınarak HTEA sistematüğinde incelenmiştir. Ayrıca araştırılan bu risklerin Pareto analizi kapsamında önem sıralaması yapılarak grafik incelemeleri de gerçekleştirilmiştir. Son olarak ÇKKV yöntemlerinden biri olan AHP yöntemi kullanılarak bu riskler tekrar incelenmiş ve farklı yöntemlerden elde edilen sonuçların karşılaştırılmaları yapılarak bu konuda literatüre katkı verilmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Analizde Kullanılan Risk Parametreleri

Petrol boru hatlarının inşası, iyi tasarlanmalı ve teknik yönergelere göre uygulanmalıdır. Bununla birlikte, çevresel uyumluluğu ve çevreyle ilgili riskleri değerlendirmek için genel olarak uygulanabilir kılavuzlar yoktur (Torretta ve ark., 2014). Bu nedenle yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi yürütülürken, yüzey ve çevre koşulları açısından oluşabilecek risklerden doğacak olumsuzlukların önceden tanımlanması amacıyla, harita/jeodezi ve fotogrametri/geomatik, jeoloji, inşaat, jeofizik, petrol ve doğalgaz, çevre, yazılım ve bilgisayar mühendisleri gibi petrol boru hatları konusunda bilgi sahibi kişilerin de literatürde yer alan fikirleri dikkate alınarak aşağıda muhtemel hata ve riskler belirlenmiştir.

- Proses No: B1-Güzergâh hattına ait haritalarının olmaması veya haritalarda eksiklik ve/veya yanlışlıkların bulunmasından kaynaklanan riskler (topoğrafik, jeoloji, yerleşim, bitki örtüsü vb.),
- Proses No: B2-Coğrafi Bilgi Sistemi ortamında yapılan güzergâh belirleme çalışmalarında, analiz sürecinde yapılan hata ve riskler,
- Proses No: B3-Yeraltı boru hattı güzergâhının geçeceği arazide uygulanan topoğrafik ölçümlerdeki yapılan hatalar ile arazinin topoğrafik eğim ve bakı ile ilgili uygunsuzluklarından kaynaklanan riskler,
- Proses No: B4- Tasarımı gerçekleştiren alt ve üst birimler arasındaki onaylı iş emirlerinin gecikmesiyle ortaya çıkan finansal kayıp problemleri,
- Proses No: B5- Doğal afetler, heyelan potansiyeli, iklim koşulları, taşkın, tasman vb. tehlike analizlerinde yapılan hata ve riskler,
- Proses No: B6- Boru hattı güzergâhının yatay ve düşey geometrisine yönelik yapılan yanlış ölçüm ve projelendirmeden oluşan hata ve riskler,

- Proses No: B7- Arazi kullanımı kaynaklı kısıtlamalardan oluşan hatalar (ormanlık alanlar, tarım arazileri),
- Proses No: B8- Boru hatlarının geçeceği arazide yeraltı yapılarına yönelik ön etüt ve istikşaf çalışmalarının yapılmamasından oluşan riskler,
- Proses No: B9- Güzergâh seçimlerinde kamulaştırmada maliyet artışının iyi analiz edilmemesinden kaynaklanan hatalar,
- Proses No: B10- Jeolojik, jeofizik, jeoteknik, araştırmalarda yapılan hata ve riskler (zemin koşulları, sıvılaşma, aktif fay konumları, boru hattının fayları kesme durumu, karstik boşluk vb.).

2.2. HTEA, Pareto ve AHP Yöntemleri

Yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi projelerinde tespit edilen risklerin analizi için standart bir yöntem mevcut olmamakla birlikte, sağlıklı verilerin oluşturulması, standart karşılaştırma ölçütlerinin belirlenmesi ve literatürde kabul görmüş ve uygulama sonucunda başarılı olmuş risk analizi yöntemlerinin uygulanması büyük önem arz etmektedir. Yeraltı petrol boru hattı inşasında beklenmeyen birçok etkenle karşılaşılabilirdiğinden dolayı risk analizi, boru hattı inşasının zamanında bitirilebilmesi, projenin maliyetinin belirlenmiş düzeyde tutulması, çalışanların sağlıklı ortamda çalışması ve akışkan naklinin sürekliliğinin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. HTEA, risklerin projeye zararı olmadan tespit edilerek alınması gereken önlemlerin bir an önce hayata geçirilmesi için kullanılan sistematik bir yöntemdir (Liu ve ark., 2013; Akın, 1998). HTEA, faktör sorunlarına odaklanır ve sorunları faktörün önemine göre çözüme prensibine sahiptir (Tsai ve ark., 2018). HTEA yöntemi uygulandığı projelerde iş kalemlerinin öncelik sıralamasını, risklerin ve etkilerinin belirlemesini ve hataların önüne geçilmesini sağlamaktadır. Bu amaçlarla projelerde risklerin ve hataların önceliklerini saptamak için hata veya riskin oluşma olasılığı (O) çok yüksek ile pek az olasılık değer skalası içinde sırasıyla 10 ile 1 arasında puanlanmaktadır (Akın, 1998; Su ve ark., 2012; Xiao ve ark., 2011). Hatanın şiddeti ya da ağırlığı (A) ise aniden gelen yüksek tehlike ile tehlike yok değer skalası içinde yine sırasıyla 10 ile 1 arasında puanlanmaktadır (Akın, 1998). Ek olarak hatanın saptanabilirliği (S) de fark edilemeyen hata ile hemen hemen kesin fark edilebilen hata değer skalası içinde, yine sırasıyla 10 ile 1 arasında puanlanmaktadır (Akın, 1998). Yapılması planlanan projede, olma olasılığı tespit edilen risklerin her biri için hesaplanması gereken Risk Öncelik Sayısı (RÖS), hata ve riskin oluşma olasılığı, şiddeti ve saptanabilirliğinin çarpımıyla hesaplanmaktadır (Liu ve ark., 2013; Wang ve ark., 2009; Akın, 1998; Xiao ve ark., 2011; Su ve ark., 2012). Hesaplanan RÖS değeri; 100 puandan büyükse önlem gerektiren yüksek risk, yine hesaplanan RÖS değeri; 40 ile 100 değeri arasında veya bu değerlere eşit önlem alınabilen orta risk, ek olarak

hesaplanan RÖS değeri; 40 puandan küçük ise önleme gerek olmayan hafif risk anlamına gelmektedir (Akin, 1998). RÖS, karşılaşılabilecek hata ve risklerden hangisinin öncelikli olarak üzerinde durulması gerektiğini belirlemede yardımcı olmasının yanında projenin hata ve risklerden arındırılmasına da yol göstermektedir.

Uygulanan analiz yöntemlerinden bir diğeri olan Pareto ise tespit edilen hata ve risklerin düzey değerlerine (genel oran: %20 ile %80=%100 olmakla birlikte %30 ile %70=%100, %40 ile %60=%100 oranları da olabilmektedir) bağlı olarak hata ve risklerin öncelik durumlarını ve önem derecelerini göstermektedir (Özcan, 2001). Örneğin %20 ile %80=%100 oranı için anlamı, 10 (toplam %100) riskten ilk 2 riskte (%20) %80 sınır risk değerinin oluşmasıdır. Bununla birlikte bu analiz hangi risklere daha fazla önem verilmesi gerektiğini de göstermektedir. Burada temel amaç, az sayıdaki risk faktörüyle problemlerin büyük çoğunluğunun temsil edilmesidir. Bu yöntemle projelerdeki en önemli olan ve problemlerin büyük bir yüzdesini oluşturan birkaç risk için, az bir maliyetle önlemler alınmakta ve projenin ilerlemesi zarar görmemektedir.

AHP ise belirlenen kriterlerin birbirleriyle kıyaslanmaları sayesinde her bir kriter ağırlığının tespit edilerek önem sıralamasının ortaya konmasında kullanılan ÇKKV yöntemlerinden biri olup, karmaşık karar problemlerinin çözümünde oldukça etkilidir. ÇKKV yöntemleri, uygulayıcının farklı birçok kriterin etkisini göz önünde bulundurarak karar almasında destek olmaktadır (Yakıcı Ayan ve Perçin, 2012). ÇKKV yöntemi olan AHP'yi Thomas L. Saaty 1980 yılında geliştirmiş (Sarıçalı ve Kundakçı, 2016) olup bu yöntemin, karar süreçlerini öznel ve nesnel yaklaşımlarla değerlendirebilmesi uygulayıcılar tarafından ilgi görmesine neden olmuştur. AHP, problemi ayrıntılı olarak analiz ederek hiyerarşik yapıyı oluşturmakta (Polat, 2000), bu durum da bu yöntemi diğer ÇKKV yöntemleri içinde daha avantajlı hale getirmektedir (Min, 1994). Probleminin ayrıntılı olarak açıklanması ve sonrasında karar hiyerarşisinin oluşturulmasında uygulayıcıların/karar vericilerin/uzmanların bilgi ve deneyimlerinden faydalanılmaktadır (Kuruüzüm ve Atsan, 2001).

AHP'nin pek çok çalışmada, çeşitli amaçlarla kullanıldığı sıklıkla görülmekte olup bu amaçlar uygun seçeneğin belirlenmesi, plan yapma ve geliştirme, kaynakların değerlendirilmesi, en uygun sıralamayı yapabilme, karar verme, kestirim yapma şeklinde sıralanabilir (Vaidya ve Kumar, 2006). Bunlara ek olarak, karmaşık yapı ve inşaat teknolojilerinin (Skibniewski ve Chao, 1992), çeşitli spor dallarında yer alan forvet mevkii oyuncularının (Sipahi ve Or, 2005), iş seçimi üzerinde etkili olan faktörlerin (Göktolga ve Gökalp, 2012), çeşitli amaçlarla yazılım seçiminin (Keçek ve Yıldırım, 2010; Lai ve ark., 2002) değerlendirilmesi, depolama alanı (Korpela ve Tuominen, 1996), kullanılacak alet ve makine (Lin ve Yang, 1996), tesis kurulum yeri (Yang ve Lee, 1997; Arca ve Keskin Citiroglu, 2020; Ömürbek ve ark., 2013), çalışacak personelin (Ünal, 2011) belirlenmesi, hedef pazarının tespiti (Toksarı, 2007), ve proje yönetimi (Al Harbi, 2001) gibi çeşitli uygulama alanlarını saymak mümkündür.

Karar verme probleminde karşılaşılan en temel sorun, ele alınan kriterlerin puanlamaları, önem sıraları ve ağırlıklarının tespit edilmesinde yapılacak hatalardır. ÇKKV süreçlerinde AHP, hiyerarşik yapısı sayesinde bu temel sorunu ortadan kaldırmaktadır (Özcan, 2008). Belirlenen kriterler arasında kurulan hiyerarşik yapıdan sonra ikili karşılaştırma matrisi oluşturulması aşaması gelmektedir. Belirlenen kriterlerin ikili karşılaştırmalarının gerçekleştirilmesinde, Saaty tarafından önerilen ve 1’den 9’a kadar önem derecesi ile bu önem derecelerine karşılık gelen eşit derece önemden aşırı yüksek öneme uzanan bir ölçekten yararlanılmaktadır (Saaty, 1980). Daha sonra kriter ağırlıklarının tespit edilmesi ve Tutarlılık Oranı (CR) hesaplamasının yapılması aşaması gelmektedir (Mutlu ve Sarı, 2017). CR’nin hesaplanabilmesi için öncelikle denklem (1)’de görülen Tutarlılık İndeksi (CI) değerinin bulunması gereklidir.

$$CI = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} \quad (1)$$

CR’nin tespitinde kullanılan bir diğer parametre olan Rastgele İndeks (RI) ise karar alternatiflerinin sayısına karşılık gelen bir değer olup Tablo 1’de görülmektedir (Saaty, 2013). CI’nin RI’ne bölünmesi ile de CR hesaplanmaktadır.

Hesaplanan CR, 0,10 değerinden fazla olduğunda karşılaştırma matrisinin tekrar ele alınması gereklidir. Hesaplanan CR, 0,10 değerinden düşük ise bu durum karar matrisinin doğruluğunu ispatlamaktadır.

Tablo 1. 15 Eleman için RI sayıları (Saaty, 2013).

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
RI	0	0	0,58	0,90	1,12	1,24	1,32	1,41	1,45	1,49	1,51	1,53	1,56	1,57	1,59

3. Bulgular

Yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçiminde topografya, eğim, zemin koşulları, bitki örtüsü, jeolojik ve jeoteknik yapı, depremsellik, doğal afetler, kanalizasyon, doğal gaz gibi diğer gömülü kamu hizmetleri ve kamulaştırma gibi yüzey ve çevre koşulları boru hatlarının güvenliğini ve sürdürülebilirliğini doğrudan etkilediğinden dolayı en önemli kriterler arasında sayılmaktadırlar. Bununla birlikte, boru hattı güzergâhı boyunca yer alan arazinin güncel, detaylı ve hassas harita, plan ve kesitlerin bulunması, 3 boyutlu sayısal yükseklik modellerinin hazırlanması gereklidir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi yürütülürken yüzey ve çevre koşulları açısından oluşabilecek risklerden doğacak olumsuzlukların önceden tanımlanması amacıyla konu ile ilgili uzman kişilerin (harita/jeodezi ve fotogrametri/geomatik, jeoloji, inşaat, jeofizik, petrol

ve doğalgaz, çevre, yazılım ve bilgisayar mühendisleri vb.) literatürde belirtmiş oldukları görüşleri de gözetilerek ve araştırılarak bu aşamada hangi hata ve risklerle karşılaşıldığı ek düşüncelerle katılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Yapılan bu araştırma çalışmasında ilk aşamada 10 adet risk tespit edilmiştir. Belirlenen bu riskler bu konuda sahada çalışmış uzman niteliğinde olan kişi ve akademisyenlerin düşünceleri ile ayrıca literatürdeki konu ile ilgili araştırmalar sonrasında belirlenmiştir. İkinci aşamada belirlenen bu risklerden sonra yine bu uzman ve akademisyen görüşleri ile her bir hata ya da riskin bu tür projelerde oluşma olasılığının ne olduğu ve bu riskin oluşması halinde projeyi etkileme derecesi ya da şiddeti sorulmuştur. Sonrasında ise bu riskin bu tür projelerdeki saptanabilirliğinin uzmanlardan puanlandırılması istenmiştir.

Bu puanlandırmalarda İlk olarak projedeki hata veya riskin oluşma olasılığı (O) “çok yüksek” ile “pek az” olasılık değer skalası içinde sırasıyla 10 ile 1 arasında puanlandırılması istenmiştir. Yine risk ya da hatanın şiddeti (ağırlığı) (A) ise “aniden gelen yüksek tehlike” ile “tehlike yok” değer skalası içinde ve sırasıyla 10 ile 1 arasında puanlandırılması istenmiştir.

Ek olarak hatanın ya da riskin saptanabilirliği (S) de “fark edilemeyen hata” ile “hemen hemen kesin fark edilebilen hata” değer skalası içinde, yine sırasıyla 10 ile 1 arasında derecelendirilmesi konu ile ilgili uzmanlardan istenmiştir.

Yapılması planlanan bu tür projelerde oluşması muhtemel riskler için hesaplanan, Risk Öncelik Sayısı (RÖS) ise oluşması muhtemel bu hata ve risklerin; uzmanlar tarafından puanlandırılan ve derecelendirilen “olasılık”, “şiddet” ve “saptanabilirlik” etkenlerinin çarpımıyla hesaplanmıştır. Hesaplanan RÖS değeri; 100 puandan büyükse önlem gerektiren yüksek risk, yine hesaplanan RÖS değeri; 40 ile 100 değeri arasında veya bu değerlere eşit ise önlem alınabilen orta risk, ek olarak hesaplanan RÖS değeri; 40 puandan küçük ise önleme gerek olmayan hafif risk anlamına geldiği kabul edilmiştir.

Yine bu tür projelerde oluşması bu muhtemel bu riskler için alınması gereken önlemler, konu ile ilgili uzman ve akademisyen görüşleri ile literatür araştırmaları sonrasında oluşturulmuştur. Bu önlemler sonrasında bu hataların olasılık”, “şiddet” ve “saptanabilirlik etkilerinin uzmanlar tarafından tekrar puanlandırılması istenmiş ve RÖS sayısı tekrar hesaplanmış ve hesaplanan bu RÖS sayısının düşük risk grubuna karşılık geldiği görülmüştür. (Tablo 2).

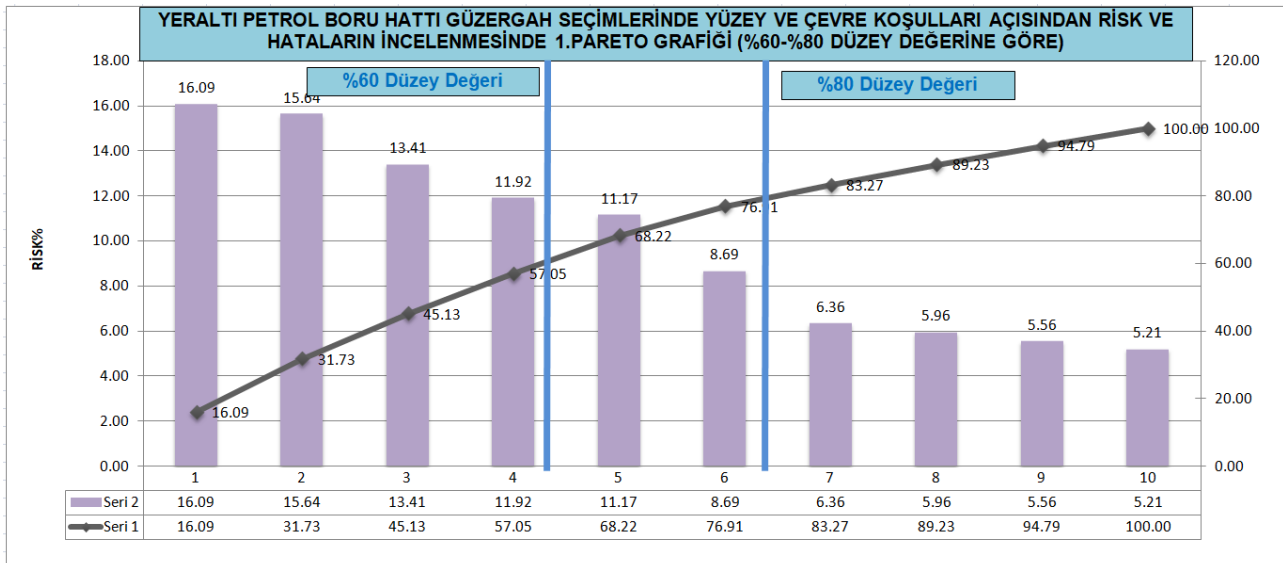
Tablo 2. Risklerin HTEA sistematğinde incelenmesi

TOPRAK ALTI PETROL BORU HATTI GÜZERGAH SEÇİMLERİNDE YÜZEY VE ÇEVRE KOŞULLARI AÇISINDAN RİSK VE HATALARIN FMEA YÖNTEMİNDE İNCELENMESİ										HTEA FORMU					
Proses Adımları	OLASILIK		ŞİDET		TESPİT EDİLEBİLİRLİK				ROS DEĞERİ (Risk Öncelik Sayısı)						
	1-2 Pek az	3-4 Düşük	1-2 Çok hafif	3-4 Hafif	1. Kesin	2. Çok yüksek	3. Yüksek	4. Yüksek Ortalama	ROS<40	Önem almaya gerek yok. DÜŞÜK RİSK	40< ROS <100	Önem alınabilir ORTA RİSK	ROS >100	Önem alınması gerekir. YÜKSEK RİSK	
	5-6 Orta	7-8 Yüksek	5-6 Orta	7-8 Ciddi	5. Orta	6. Düşük seviye	7. Çok Düşük 8. Az Seviye	9. Çok az seviye 10. Fark edilemez							
HATANIN POTANSİYEL NEDENLERİ		RİSK DEĞERLENDİRMESİ				KONTROL ONLEMİ				SORUMLULUK					
Hata		Referans	Olasılık	ŞİDET	Tespit Edilebilirlik	R.Ö.S	Önem					Olasılık	ŞİDET	Tespit Edilebilirlik	R.Ö.S
B.1	Güzergah hattına ait haritaların olmaması veya haritalarda eksiklik veya yanlışlıkların bulunmasından kaynaklanan riskler (topografik, jeoloji, yerleşim, bitki örtüsü vb.)	Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği	7	9	5	315	YÜKSEK RİSK	Güzergah hattında haritalarda oluşacak olan hata ve eksiklikler yersel, hava fotoğrafı (fotogrametri) ya da uzaktan algılama sistemleri kullanılarak giderilmeli ve tamamlanmalıdır. Bu ölçümler Coğrafi Bilgi Sistemlerine uyumlu hale getirilmeli ve birçok veriyi içeren haritasal veriler birleştirme analizi kullanılarak bir bütün halinde değerlendirilmelidir. Topografik Ölçümler hata sınırları dışında kalıyorsa bu ölçümler arazide kontrol edilmeli ve tekrarlanmalıdır.	Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri, Jeoloji Mühendisleri	4	2	4	32		
B.2	Coğrafi Bilgi Sistemi ortamında yapılan güzergah belirleme çalışmalarında analiz sürecinde yapılan hata ve riskler	Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği, Coğrafi Bilgi Sistemleri Standartları ve yönetmelikleri	3	7	5	105	YÜKSEK RİSK	Coğrafi Bilgi sistemi ortamında yapılan konumsal analizlerde kullanılan verilerin güncel, doğru ve hassas veriler olması konusunda kontroller yapılmalı ve yapılan konumsal analizler operatörler tarafından tekrar kontrol edilmelidir. Ayrıca sistemin doğru çalışıp çalışmadığı kontrol edilmelidir.	Harita Mühendisleri, Yazılım ve Bilgisayar Mühendisleri	2	2	3	12		
B.3	Toprak altı boru hattı güzergahının geçeceği arazide uygulanan topografik ölçümlerdeki yapılan hatalar ile arazinin topografik eğim ve baki ile ilgili uyumsuzluklarından kaynaklanan riskler	Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği	6	9	6	324	YÜKSEK RİSK	Güzergah hattında topografik ölçümler kontrol edilmeli, gerekirse yenilenmelidir. Ayrıca arazinin 3 boyutlu sayısal yükseklik modelleri oluşturulmalı ve bu modeller üzerinden eğim ve baki hesaplamaları tekrar yapılmalıdır. Gerekirse Coğrafi bilgi sistemleri ortamında da bu analizler yapılmalı ve gerekli kontroller sağlanmalıdır. Eğimli bölgelerde öğren paletler kullanılmalıdır.	Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisleri	3	3	4	36		
B.4	Tasarımı gerçekleştiren alt ve üst birimler arasındaki onaylı iş emirlerinin gecikmesiyle ortaya çıkan finansal kayıp problemleri	İdari şartnameler ve yönetmelikler	3	8	5	120	YÜKSEK RİSK	Tasarımı ve uygulama esasında ortaya çıkan iletişimsel hataların ve bozuklukların projenin üst düzey yönetim ekibi tarafından idari düzenlemelere ve hukuka uygun olarak düzeltilmesi yoluna gidilmelidir.	Proje Yönetim Mühendisleri	3	2	4	24		
B.5	Doğal afetler, heyelan potansiyeli, iklim koşulları, taşkın, tasman vb. tehlike analizlerinde yapılan hata ve riskler	Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği, Meteorolojik veri değerlendirilmesi ile ilgili yönetmelik ve düzenlemeler	5	9	5	225	YÜKSEK RİSK	Güzergah hattında periyodik GPS ve Nivelman Ölçüm çalışmaları yapılmalı ve yatay ile düşey yöndeki heyelan kaynaklı deformasyon, deplasman (birim yer değiştirme, uzama, kısalma, eğrilik vb.) hareketleri belirlenmelidir. Ayrıca güzergahın jeolojik topografik kesitleri incelenmeli ve ayrıntılı saha çalışmaları yapılmalıdır. Çevre drenajı yeterliliği kontrol edilmeli, yağışlardan dolayı sel oluşma riski hesaplanmalı, sel/taşkın potansiyeli yönünden risk taşıyorsa güzergah çalışmalarına devam edilmelidir. Şev kaymalarının varlığı halinde güzergah	Jeoloji ve Jeofizik, İnşaat, Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisleri	3	3	3	27		
B.6	Boru hat güzergahının yatay ve düşey geometrisine yönelik yapılan yanlış ölçüm ve projelendirilmeden oluşan hata ve riskler	Boru hatları ile ilgili standart ve yönetmelikler, Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği, Proje teknik ve idari şartnameleri ve ilgili yönetmelikler.	6	8	5	240	YÜKSEK RİSK	Her bir boru hattının projesine uygun olarak doğru hizada olmalı, bitişik boru hatları için yanal mesafe kriterlerine uyumlu, topografya kaynaklı engellerden minimum offset kriterleri de sağlanarak kaçınılmazdır. Ayrıca, gerçek zamanlı olarak bir zemin gözlemi yapılmalı ve yatay ile düşey geometri uyumuna dikkat edilmelidir.	Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri, Jeoloji, İnşaat, Petrol ve Doğalgaz Mühendisleri	2	4	4	32		
B.7	Arazi kullanımı kaynaklı kısıtlamalardan oluşan hatalar (ormanlık alanlar, tarım arazileri)	Boru hatları ile ilgili standart ve yönetmelikler, Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği	4	7	4	112	YÜKSEK RİSK	Güzergah belirlemede arazi kullanım bilgileri toplanarak değerlendirilmeli ve gerektiğinde alternatif güzergahlar belirlenmelidir.	Proje yönetim mühendisleri (Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri, Jeoloji, İnşaat Mühendisleri)	2	2	2	8		
B.8	Boru hatlarının geçeceği arazide toprak altı yapılarına yönelik ön etüt ve istikşaf çalışmalarının yapılmamasından oluşan riskler	Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği, Şehir ve bölge planları	4	8	4	128	YÜKSEK RİSK	Güzergah boyunca farklı amaçlı tüm eski projeler ve planlar incelenmeli, hava fotoğrafları, uydu görüntüleri ve jeofizik ya da yer radarı gibi yöntemlerle planları bulunmayan gömülü yapılar tespit edilmelidir. Toprak altı yapılarla zarar vermeden hat geçirilmeli, gerektiğinde güzergahda küçük değişiklikler yapılmalıdır.	Proje yönetim mühendisleri (Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri, Jeoloji, Jeofizik, İnşaat, Çevre Mühendisleri)	2	2	3	12		
B.9	Güzergah seçimlerinde kamulaştırmada maliyet artışının iyi analiz edilmemesinden kaynaklanan hatalar	Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgilerinin Üretim Yönetmeliği, Kamulaştırma ile ilgili kanun ve yönetmelikler	5	7	5	175	YÜKSEK RİSK	Güzergah seçimlerinde Coğrafi Bilgi Sistemleri ortamında kamulaştırma analizleri yapılmalı ve buna bağlı olarak güzergaha analizleri incelenmelidir.	Harita, Geomatik Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisleri, Mali uzmanlar	2	3	3	18		
B.10	Jeolojik, jeofizik, jeoteknik araştırmalarda yapılan hata ve riskler (zemin koşulları, sivilaşma, aktif fay konumları, boru hattının fayları kesme durumu, karstik boşluk, vb.)	Jeolojik harita, Jeoloji, jeofizik ve jeoteknik çalışmalar ile ilgili yönetmelik ve düzenlemeler	5	9	6	270	YÜKSEK RİSK	Güzergah hattının ve çevresinin stratigrafik, litolojik, jeolojik özellikleri, sınırsız ortamı açıklanmalı, harita ve kesitleri yapılmalı, araştırma çukuru ve jeofizik yöntemler kullanılarak gerekirse kuyu veya sondaj açılarak zemin ve yer altı durumu açıklanmalıdır. Laboratuvar testleri sonuçlarına göre zemin/toprak yapısı, özellikleri ve kimyasal yapısı ile yeraltı su seviyesi belirlenmelidir. Gerektiği durumlarda zemin iyileştirme yöntemleri uygulanmalı, yeterli olmadığında ise güzergah	Jeoloji, Jeofizik, İnşaat, Mühendisleri	3	4	3	36		

Üçüncü aşamada, belirlenmiş olan hata ve risklerin öncelik sıralarını belirleyebilmek için Pareto Analiz sistematığı uygulanmıştır. Uygulanan Pareto Analizine göre ilk alternatif olarak %20 ile %80=%100 kuralında projenin türüne, belirlenen risklere ve hesaplanan RÖS sayılarına göre pareto analizi oranlarından uygun olan (%40 ile %60=%100) oranları düşünüldüğünde; yeraltı petrol boru hattı güzergah seçimi projelerinde B3, B1, B10, B6 risklerinin ön plana çıktığı görülmektedir. Bu alternatif ile yeraltı petrol boru hattı güzergah seçimi aşamasında belirlenen risklerin %40'ının, projedeki tüm problemlerin %60'ını oluşturduğu şeklinde yorum yapılabilmektedir (Tablo 3, Şekil 1). Bu alternatifte önemli olan toplamın %100 olmasıdır. Bu riskler kendi içinde yine bu oranlara göre ikinci bir pareto analizinde incelendiğinde ise B3, B1 risklerinin ön plana çıktığı görülmektedir (Tablo 4, Şekil 2).

Tablo 3. Risklerinin 1.Pareto sistematüğinde incelenmesi (%60 ve %80 sınır değerine göre) (Birinci ve İkinci Alternatif)

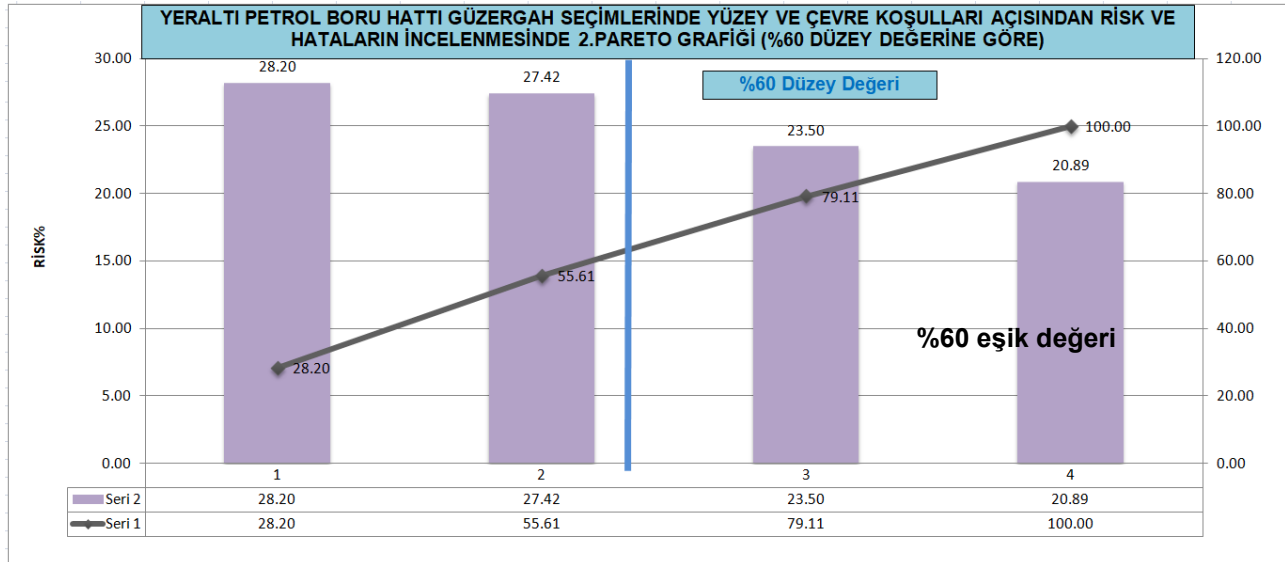
Yeraltı Petrol Boru Hattı Güzergah Seçimlerinde Yüze ve Çevre Koşulları Açısından Risk Ve Hataların 1.Pareto Analizinde İncelenmesi (%60-%80 Düzey Değerine Göre)						
Sıra No	Hata ya da Risk Şekli	Proses No	RÖS değeri	Risk %	Kümülatif Risk %	Risk
1	Yeraltı boru hattı güzergâhının geçeceği arazide uygulanan topografik ölçümlerdeki yapılan hatalar ve arazinin topografik eğim ve baki ilgili uygunsuzluklarından kaynaklanan riskler	B3	324	16.09	16.09	Yüksek Risk
2	Güzergah hattına ait haritalarının olmaması veya haritalarda eksiklik ve/veya yanlışlıkların bulunmasından kaynaklanan riskler (topografik, jeoloji, yerleşim, bitki örtüsü vb.)	B1	315	15.64	31.73	Yüksek Risk
3	Jeolojik, jeofizik, jeoteknik, araştırmalarda yapılan hata ve riskler (zemin koşulları, sıvılaşma, aktif fay konumları, boru hattının fayları kesme durumu, karstik boşluk, vb.)	B10	270	13.41	45.13	Yüksek Risk
4	Boru hat güzergâhının yatay ve düşey geometrisine yönelik yapılan yanlış ölçüm ve projelendirmeden oluşan hata ve riskler	B6	240	11.92	57.05	Yüksek Risk
5	Doğal afetler, heyelan potansiyeli, iklim koşulları, taşkın, tasman vb. tehlike analizlerinde yapılan hata ve riskler	B5	225	11.17	68.22	Yüksek Risk
6	Güzergâh seçimlerinde kamulaştırmada maliyet artışının iyi analiz edilmemesinden kaynaklanan hatalar	B9	175	8.69	76.91	Yüksek Risk
7	Boru hatlarının geçeceği arazide gömülü yeraltı yapılarına yönelik ön etüt ve istikşaf çalışmalarının yapılmamasından oluşan riskler	B8	128	6.36	83.27	Yüksek Risk
8	Tasarımı gerçekleştiren alt ve üst birimler arasındaki onaylı iş emirlerinin gecikmesiyle ortaya çıkan finansal kayıp problemleri	B4	120	5.96	89.23	Yüksek Risk
9	Arazi kullanımı kaynaklı kısıtlamalardan oluşan hatalar (ormanlık alanlar, tarım arazileri)	B7	112	5.56	94.79	Yüksek Risk
10	Coğrafi Bilgi Sistemi ortamında yapılan güzergah belirleme çalışmalarında analiz sürecinde yapılan hata ve riskler	B2	105	5.21	100.00	Yüksek Risk

**Şekil 1.** Risklerinin 1. Pareto analizi grafiği (%60 ve %80 sınır değerine göre) (Birinci ve İkinci Alternatif)

Diğer bir alternatif olan ve Pareto Analizi için genel olarak tanımlanan %20 ile %80=%100 kuralında %80 riskin hangi risklere denk geldiği araştırılmıştır. Burada önemli olan ise %80 sınır değeri olmaktadır. Buna göre B3, B1, B10, B6, B5, B9 riskleri güzergâh seçimi aşamasında ön plana çıkmaktadır (Tablo 3, Şekil 1). Bu risk sayısını daha da azaltmak için bu alternatifteki 6 riski kendi içinde ikinci bir pareto analizi içinde incelediğimizde yine B3, B1, B10, B6 riskleri ön plana çıkmaktadır (Tablo 5, Şekil 3).

Tablo 4. Risklerinin 2.Pareto analizine göre incelenmesi (%60 sınır değerine göre, Birinci alternatif)

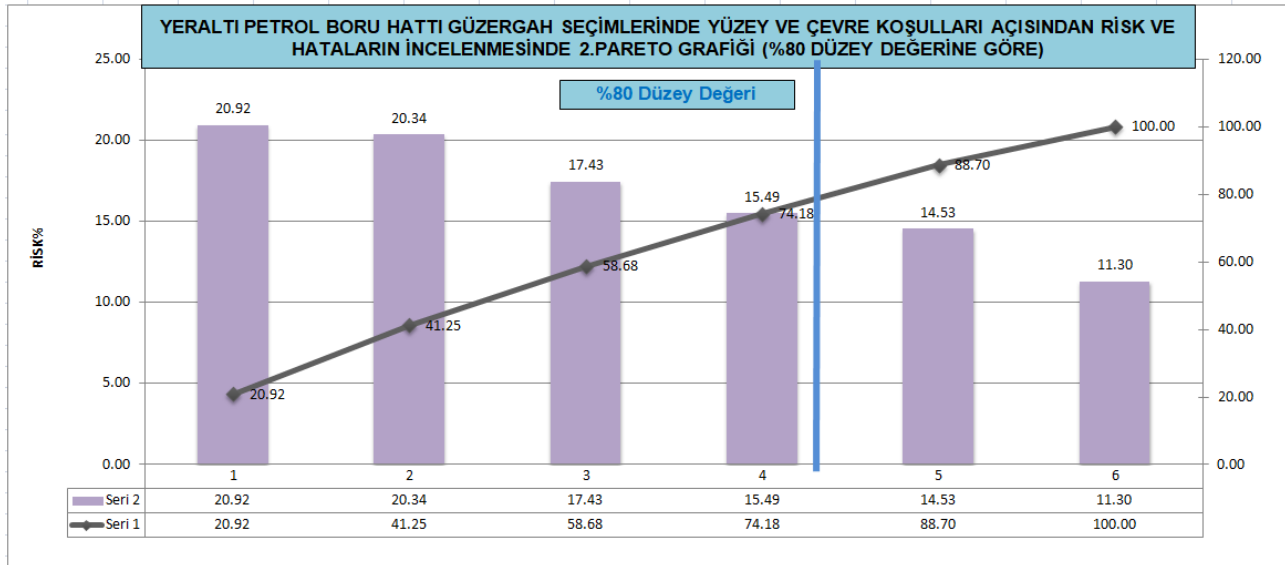
Yeraltı Petrol Boru Hattı Güzergah Seçimlerinde Yüze ve Çevre Koşulları Açısından Risk Ve Hataların 2.Pareto Analizinde İncelenmesi (%60 Düzey Değerine Göre)						
Sıra No	Hata ya da Risk Şekli	Proses No	RÖS değeri	Risk %	Kümülatif Risk %	Risk
1	Yeraltı boru hattı güzergâhının geçeceği arazide uygulanan topografik ölçümlerdeki yapılan hatalar ve arazinin topografik eğim ve bakı ilgili uygunsuzluklarından kaynaklanan riskler	B3	324	28.20	28.20	Yüksek Risk
2	Güzergah hattına ait haritalarının olmaması veya haritalarda eksiklik ve/veya yanlışlıkların bulunmasından kaynaklanan riskler (topografik, jeoloji, yerleşim, bitki örtüsü vb.)	B1	315	27.42	55.61	Yüksek Risk
3	Jeolojik, jeofizik, jeoteknik, araştırmalarda yapılan hata ve riskler (zemin koşulları, sıvılaşma, aktif fay konumları, boru hattının fayları kesme durumu, karstik boşluk, vb.)	B10	270	23.50	79.11	Yüksek Risk
4	Boru hat güzergâhının yatay ve düşey geometrisine yönelik yapılan yanlış ölçüm ve projelendirmeden oluşan hata ve riskler	B6	240	20.89	100.00	Yüksek Risk



Şekil 2. Risklerinin 2. Pareto analizi grafiği (%60 eşik değerine göre Birinci alternatif)

Tablo 5. Risklerinin 2.Pareto analizine göre incelenmesi (%80 sınır değerine göre, İkinci alternatif)

Yeraltı Petrol Boru Hattı Güzergâh Seçimlerinde Yüze ve Çevre Koşulları Açısından Risk Ve Hataların 2.Pareto Analizinde İncelenmesi (%80 Düzey Değerine Göre)						
Sıra No	Hata ya da Risk Şekli	Proses No	RÖS değeri	Risk %	Kümülatif Risk %	Risk
1	Yeraltı boru hattı güzergâhının geçeceği arazide uygulanan topografik ölçümlerdeki yapılan hatalar ve arazinin topografik eğim ve baki ilgili uygunsuzluklarından kaynaklanan riskler	B3	324	20.92	20.92	Yüksek Risk
2	Güzergâh hattına ait haritalarının olmaması veya haritalarda eksiklik ve/veya yanlışlıkların bulunmasından kaynaklanan riskler (topografik, jeoloji, yerleşim, bitki örtüsü vb.)	B1	315	20.34	41.25	Yüksek Risk
3	Jeolojik, jeofizik, jeoteknik, araştırmalarda yapılan hata ve riskler (zemin koşulları, sıvılaşma, aktif fay konumları, boru hattının fayları kesme durumu, karstik boşluk, vb.)	B10	270	17.43	58.68	Yüksek Risk
4	Boru hat güzergâhının yatay ve düşey geometrisine yönelik yapılan yanlış ölçüm ve projelendirmeden oluşan hata ve riskler	B6	240	15.49	74.18	Yüksek Risk
5	Doğal afetler, heyelan potansiyeli, iklim koşulları, taşkın, tasman vb. tehlike analizlerinde yapılan hata ve riskler	B5	225	14.53	88.70	Yüksek Risk
6	Güzergâh seçimlerinde kamulaştırmada maliyet artışının iyi analiz edilmemesinden kaynaklanan hatalar	B9	175	11.30	100.00	Yüksek Risk

**Şekil 3.** Risklerinin 2. pareto analizi grafiği (%80 sınır değerine göre İkinci alternatif)

Çalışmanın dördüncü aşamasında ise yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi aşamasında yüze ve çevre koşulları açısından olası risklerin her birinin, AHP kullanılarak oluşturulan karşılaştırma matrisi (Tablo 6) ile kriter ağırlığı (Tablo 7) hesaplanmıştır. AHP analizi sonucu hesaplanan ağırlık değerlerine göre faktörler sırasıyla B1, B3, B10, B6, B5, B2, B8, B7, B4 ve B9 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6. İkili karşılaştırma matrisi

Parametre	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
B1	1	2	1	3	2	1	4	5	7	1
B2		1	1/2	2	1	1/2	1	2	3	1/2
B3			1	2	1	1/2	3	2	4	1
B4				1	1/2	2	1/2	½	2	1/2
B5					1	3	1	2	3	1
B6						1	2	1	2	1/2
B7							1	½	1	1/3
B8								1	2	1/2
B9									1	1/3
B10										1

Karşılaştırma matrisi ve ağırlıkların tutarlılık durumlarının tespiti için hesaplanan CR değerinin 0,09 olduğu belirlenmiştir. Bu değer, Saaty (2000) tarafından önerilmiş olan 0,10 değerinden küçük olması bu çalışmada oluşturulan ikili karşılaştırma matrisi sonuçlarının birbirleriyle tutarlı olduklarını göstermektedir.

Tablo 7. Ağırlık matrisi

Parametre	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	Ağırlık
B1	0,17	0,16	0,12	0,17	0,18	0,08	0,22	0,31	0,25	0,15	0,18
B2	0,08	0,08	0,06	0,12	0,09	0,04	0,05	0,12	0,11	0,07	0,08
B3	0,17	0,16	0,12	0,12	0,09	0,04	0,16	0,12	0,13	0,15	0,13
B4	0,06	0,04	0,06	0,05	0,04	0,17	0,04	0,03	0,07	0,07	0,06
B5	0,08	0,08	0,12	0,12	0,09	0,26	0,05	0,12	0,11	0,15	0,12
B6	0,17	0,16	0,25	0,03	0,26	0,08	0,11	0,06	0,07	0,07	0,13
B7	0,04	0,08	0,05	0,12	0,09	0,04	0,05	0,03	0,03	0,06	0,06
B8	0,04	0,04	0,06	0,12	0,04	0,08	0,11	0,06	0,07	0,07	0,07
B9	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,06	0,04
B10	0,17	0,16	0,12	0,12	0,09	0,17	0,16	0,12	0,13	0,15	0,13
Ortalama											
Ağırlık	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

4. Sonuçlar

Yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi aşamasında güzergâhın geçeceği arazinin konumu, geometrisi ile jeolojik ve jeofiziksel koşullarının da belirlenmesi önemli bir konu olmaktadır. Bu

projelerde, harita, kesit ve jeolojik kesitlerin oluşturulmasında, güzergâhın geçeceği arazi ve yakın çevresinde gerçekleştirilen arazi gözlem ve çalışmaları, sondaj faaliyetleri, mühendislik ölçmeleri ve tüm bu çalışmaların önceki çalışmalarla birlikte değerlendirilmesinin payı oldukça büyüktür. Bu çalışmada, yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi aşamasında yüzey ve çevre koşulları açısından olası hata ve riskler HTEA, Pareto ve AHP sistematğinde araştırılmıştır. Ayrıca oluşan bu hata ve riskler ile bu risklere karşı alınması gereken tedbirler, konu ile ilgili uzman kişilerin de literatürde belirtmiş oldukları görüşleri dikkate alınarak ve bununla birlikte bu görüşlere de ek araştırmalar yapılarak belirlenmiştir. Yapılan HTEA analizi incelenmesi sonucunda yüksek risk grubunda yer alan hata ve riskler ile bu risklerin önlemleri belirlenmiş, sonrasında ise Pareto analizi yapılmıştır. Pareto analizinde ilk olarak %60 düzey değerine bağlı olarak B3, B1, B10 ve B6 proses numaralı 4 hata ve riskin önemli olduğu ve bu grupta yapılan 2. Pareto analizinde ise B3 ve B1 nolu risklerin ön plana çıktığı görülmüştür. Yine pareto analizinde %80 düzey değerine bağlı olarak inceleme yapıldığında B3, B1, B10, B6, B5 ve B9 proses numaralı 6 hata ve riskin yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi aşaması ile ilgili çalışmalar yapılırken daha çok dikkate alınması gerektiği ortaya çıkmış ve sonrasında bu grupta yapılan 2. Pareto analizinde ise B3, B1, B10 ve B6 no'lu risklerin ön plana çıktığı görülmüştür. AHP ile yapılan analiz sonucunda ise risklerin B1, B3, B10, B6, B5, B2, B8, B7, B4 ve B9 proses numarası sırasında yer aldığı görülmüştür. Çalışmada yeraltı petrol boru hattı güzergâh seçimi aşaması yürütülürken, bu konudaki ilgili uzman kişilerin literatürde belirtmiş oldukları görüşleri de dikkate alınarak belirlenen hata ve risklerin, HTEA, Pareto ve AHP yöntemleriyle analizlerinin gerçekleştirilmesi ile bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, B3, B1, B10 ve B6 proses numaralı hata ve risklerin uygulanan 3 yöntemde de dikkate alınması gerekliliği tespit edilmiştir. Bu durum yapılan tüm analiz sonuçlarının birbirleriyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Çalışmada uygulanan yöntemlerin birbiriyle uyumlu sonuçlar üretmesi, uzman kişilerin görüşlerinin güvenilirliğini göstermesi açısından da önem arz etmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışma ile yeraltı petrol boru hattı projelerinin güzergâh seçiminde oluşması muhtemel riskler ve bu risklere karşı alınabilecek önlemlerle ilgili olarak, literatüre katkı sağlanmaya çalışılmış ve ayrıca HTEA, Pareto analizi ve AHP yöntemlerinin yeraltı petrol boru hatları güzergâh seçimi risk analizlerinin yapılmasında oldukça güçlü yöntemler olduğu gösterilmiştir.

Güzergâh belirleme çalışmalarında, projenin kendisine ve ortamın yapısına özgü hata ve risk faktörleriyle karşılaşılması nedeniyle bu çalışmanın konusu olan yeraltı güzergâhları dışında kalan denizaltı ve yüzey petrol boru hatlarının güzergâh seçiminde karşılaşması muhtemel risklerin ve alınabilecek önlemlerin başka çalışmaların konusu olarak araştırılması faydalı olacaktır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akın, B. (1998). *ISO 9000 uygulamasında ve işletmelerde hata türü ve etkileri analizi*. Bilim Teknik Yayınevi, 182s., İstanbul.
- Al Harbi, K.M. (2001). Application of AHP in project management. *International Journal of Project Management*, 19 (4): 19–27. [https://doi.org/10.1016/S0263-7863\(99\)00038-1](https://doi.org/10.1016/S0263-7863(99)00038-1)
- Arca, D., Keskin Citiroglu, H. (2020). Geographical information systems-based analysis of site selection for wind power plants in Kozlu District (Zonguldak-NW Turkey) by multi-criteria decision analysis method. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1834030>
- Can, E. (2019). Analysis of risks that are based on the aerial photography used in photogrammetric monitoring maps for environmental wind power energy plant projects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191,746. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7944-8>
- Dawotola, A.W., van Gelder, P.H.A.J.M., Vrijling, J.K. (2009). Risk Assessment of Petroleum Pipelines using a combined Analytical Hierarchy Process - Fault Tree Analysis (AHP-FTA). *Proceedings of the 7th International Probabilistic Workshop*, Delft, 491-501.
- Dey, P.K. (2003). Analytic hierarchy process analyzes risk of operating cross-country petroleum in India. *Natural Hazards Review*, 4(4):213-221. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1527-6988\(2003\)4:4\(213\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1527-6988(2003)4:4(213))
- Erdal, H. (2018). Tehlikeli madde taşımacılığı güzergâh seçimi problemi için stokastik bir risk analizi. *Anemon Muş Alparslan Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 6(6):935-943. <http://dx.doi.org/10.18506/anemon.376269>
- Göktolga, Z., Gökalp, B. (2012). İş seçimini etkileyen kriterlerin ve alternatiflerin AHP metodu ile belirlenmesi. *C.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 13(2):71-86.
- Işık, H. (2018). Botaş ham petrol boru hatlarının incelenmesi ve rehabilitasyonu için sistem önerisi. *Bilişim Teknolojileri Dergisi* 1(3):27-33.
- Kwast-Kotlarek, U., Heldak, M. (2019). Evaluation of the Construction and investment process of a high-pressure gas pipeline with use of the Trenchless Method and Open Excavation Method. Analytic Hierarchy Process (AHP). *Sustainability* 11(8):2438; <https://doi.org/10.3390/su11082438>
- Keçek, G., Yıldırım, E. (2010). Kurumsal kaynak planlama (ERP) sisteminin analitik hiyerarşi süreci (AHP) ile seçimi: otomotiv sektöründe bir uygulama. *Süleyman Demirel Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 15 (1):193-211. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/sduibfd/issue/20828/223056>
- Korpela, J., Tuominen, M. (1996). A decision aid in warehouse site selection. *International Journal of Production Economics*, 45(1–3):169-180. [https://doi.org/10.1016/0925-5273\(95\)00135-2](https://doi.org/10.1016/0925-5273(95)00135-2)
- Kuruüzüm, A., Atsan, N. (2001). Analitik hiyerarşi yöntemi ve işletmecilik alanındaki uygulamaları. *Akdeniz İ.İ.B.F Dergisi*, 1:83-105. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/auibfd/issue/54587/744088>

- Lai, V.S, Wong, B.K., Cheung, W. (2002). Group decision making in a multiple criteria environment: a case using the AHP in software selection. *European Journal of Operational Research*, 137(1): 134–144. [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(01\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(01)00084-4)
- Lin, Z.C., Yang, C.B. (1996). Evaluation of machine selection by the AHP method. *Journal of Materials Processing Technology*, 57(3–4): 253–258. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)02076-4](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02076-4)
- Liu, H.C., Liu L., Liu N. (2013). Risk evaluation approaches in failure mode and effects analysis: A literature review, *Expert Systems with Applications*, 40:828-838. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2012.08.010>
- Macharia, P.M., Mundia, C.N., Wathuo, M.W. (2015). Experts' responses comparison in a GIS-AHP oil pipeline route optimization: a statistical approach. *American Journal of Geographic Information System*, 4(2):53-63 <https://doi.org/10.5923/j.ajgis.20150402.01>
- Min, H. (1994). Location analysis of international consolidation terminal using the AHP. *Journal of Business Logistics*, 15(2):25-44. https://search.library.northwestern.edu/permalink/01NWU_INST/6rv399/cdi_proquest_journals_2126_03598
- Mutlu, M., Sarı, M. (2017). Çok kriterli karar verme yöntemleri ve madencilik sektöründe kullanımı. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 56(4):181-196. <http://www.mining.org.tr/tr/pub/issue/35230/391953>
- Ömürbek, N., Üstündağ, S., Helvacıoğlu, Ö.C. (2013). Kuruluş yeri seçiminde analitik hiyerarşi süreci (AHP) kullanımı: Isparta Bölgesi'nde bir uygulama. *Yönetim Bilimleri Dergisi*, 11(21):101-116. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/comuybd/issue/4102/54042>
- Özcan, H. (2008). *İstanbul'da Kentsel Yayılmanın Yapay Sınır Ağları ile Öngörülmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şehir ve Bölge Planlama Anabilim Dalı, İstanbul, 67s.
- Özcan, S.(2001). İstatistiksel proses kontrol tekniklerinden pareto analizi ve çimento sanayiinde bir uygulama. *Cumhuriyet Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 2(2):151-174.
- Polat, D.Ş. (2000). *Askeri helikopter alımı problemine analitik hiyerarşi metodu ile bir yaklaşım*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Saaty, T.L. (1980). *The Analytic Hierarchy Process*, New York: McGraw Hill, International, Translated to Russian, Portuguese, and Chinese, Revised, Pittsburgh: RWS Publications.
- Saaty, T.L. (2013). *Mathematical principles of decision making: the complete theory of the analytic hierarchy process*. USA: RWS Publications.
- Saaty, T.L. (2000). *Fundamentals of decision making and priority theory*. 2. Edition, RWS Publications, Pittsburgh.
- Sarıçalı, G., Kundakcı, N. (2016). AHP Ve Copras yöntemleri ile otel alternatiflerinin değerlendirilmesi. *International review of Economics and Management*, 4 (1), 45-66. <https://doi.org/10.18825/irem.00736>
- Savio, A., Alpert, M.L. (2008). Hazard identification studies applied to oil pipelines. *Rio Oil & Gas Expo and Conference Proceedings*. Sept. 15-18. 9pp.
- Sipahi, S., Or, E. (2005). Analitik hiyerarşi prosesi (AHP) tekniği ile forvet oyuncularının yetenek ve becerilerine göre değerlendirilmesi. *İstanbul Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme İktisadi Enstitüsü Dergisi*, 50:53-65
- Skibniewski, M., Chao, L. (1992). Evaluation of advanced construction technology with AHP method. *Journal of Construction Engineering and Management*, 118(3):577-593. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9364\(1992\)118:3\(577\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9364(1992)118:3(577))
- Su, X., Deng, Y., Mahadevan, S., Bao, Q. (2012). An improved method for risk evaluation in failure modes and effects analysis of aircraft engine rotor blades. *Engineering Failure Analysis*, 26:164-174. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.07.009>
- Toksarı, M. (2007). Analitik hiyerarşi prosesi yaklaşımı kullanılarak mobilya sektörü için Ege Bölgesi'nde hedef pazarın belirlenmesi. *Yönetim ve Ekonomi*, 14(1):171-180. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yonveek/issue/13686/165626>
- Torretta, V., Raboni, M., Copelli, S., Capodaglio, A.G. (2014). A theoretical approach of a New Index-Based Methodology for risk assessment of pipelines (I). *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(10):2643-2652. <https://doi.org/10.30638/eemj.2014.295>
- Tsai, S.B., Yu, J., Ma, L., Luo, F., Zhou, J., Chen, Q., Xu, L. (2018). A study on solving the production process problems of the photovoltaic cell industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:3546–3553. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.105>
- Ünal, Ö.F. (2011). Analitik hiyerarşi prosesi ve personel seçimi alanında uygulamaları. *Akdeniz Üniversitesi Uluslararası Alanya İşletme Fakültesi Dergisi*, 3(2):18-38. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/uaifd/issue/21592/231845>

- Vaidya, O., S., Kumar, S. (2006). Analytic hierarchy process: an overview of applications. *European Journal of Operational Research*, 169:1–29. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2004.04.028>
- Wang, Y.M., Chin, K.S., Poon, G.K.K., Yang, J.B. (2009). Risk evaluation in failure mode and effects analysis using fuzzy weighted geometric mean. *Expert Systems with Applications*, 36:1195-1207, 2009.
- Xiao, N., Huang, H.Z., Li, Y., He, L., Jin, T. (2011). Multiple failure modes analysis and weighted risk priority number evaluation in FMEA. *Engineering Failure Analysis*, 18:1162-1170. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.02.004>
- Yakıcı Ayan, T., Perçin, S. (2012). Ar-Ge projelerinin seçiminde grup kararına dayalı bulanık karar verme yaklaşımı. *Atatürk Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 26(2):237-255. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/atauniiibd/issue/2705/35539>
- Yang, J., Lee, H. (1997). An AHP decision model for facility location selection. *Facilities*, 15 (9/10): 241–254. <https://doi.org/10.1108/02632779710178785>
- Yıldırım, V., Yomralıoğlu, T. (2013). Coğrafi Bilgi Sistemleri ile çizgisel mühendislik yapılarında güzergâh optimizasyonu: Doğalgaz iletim hattı örneği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 13(1):1-10. <https://doi.org/10.5578/fmbd.5433>

Metal Oksit ve Organik Bazlı Çoklu Heteroeklemin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sıtkı AKTAŞ^{1*}, Fatih ÜNAL²

Öz

Bu çalışmada, yarıiletken metal oksit ZnO bileşiği elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak cam/ITO üzerine büyütülmüştür. Daha sonra C₂₄H₁₂ organik yarıiletken katmanı termal buharlaştırma yöntemiyle cam/ITO/ZnO ekleminin üzerine kaplanmıştır ve cam/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂ çoklu heteroeklemi üretilmiştir. Üretilen tabakaların yüzeysel analizi taramalı elektron mikroskobu ile yapılmış, ZnO tabakasının nanoflake ve nanoçubuk, C₂₄H₁₂ tabakasının nanotel şeklinde büyüdüğü görülmüştür. Ayrıca ZnO tabakasının elementel dağılımı Enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (EDS)üzü ile incelenmiş, Zn ve O elementlerinin tabaka içerisinde homojen bir dağılım sergiledikleri görülmüştür. ±1.5V uygulama potansiyeli aralığında karanlık ve 100mW/cm² ışık şiddeti altında Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir. Karanlık ortamda, seri direnç (R_s), diyot idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b), ters doyma akımı (I₀) sırasıyla ≈10⁴Ω, 7.5-6.5, 0.647 eV ve 5,7E-7 A değerlerini almışken, 100mW/cm² ışık şiddeti altında bu değerlerin sırasıyla ≈10³Ω, 6.5-1.3, 0.914 eV ve 1.9E-11 A olduğu görülmüştür. Çoklu heteroeklemin fotoiletkenlik mekanizması için önemli parametreler olan fotoakım (I_{ph}), fotoduyarlılık (R) ve fotohassasiyet (S) değerleri ileri besleme altında farklı voltaj değerlerinde belirlenmiştir. Ayrıca çoklu heteroeklemin fotovoltajik parametreleri hesaplanmış ve dolun faktörü FF'nin 0.56 olduğu görülmüştür. Tüm bu analizler sonucunda ürettiğimiz Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroeklemin fotodiyot ve fotovoltajik davranış sergilediği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Fotodiyot, Çoklu heteroeklem, Hibrit heteroeklem, ZnO, C₂₄H₁₂, I-V karakterizasyon

Investigation of Structural and Electrical Properties of Metal Oxide and Organic Based Multi Heterojunction

Abstract

In this study, semiconductor metal oxide ZnO compound was grown on glass/ITO substrate by electrochemical deposition technique. Later on, C₂₄H₁₂ organic semiconductor layer was deposited on glass/ITO/ZnO junction by thermal evaporation method and glass/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂ multi heterojunction was fabricated. Surface analyses of produced layers was performed by Scanning electron microscopy (SEM) and it is seen that surface morphology of ZnO and C₂₄H₁₂ has nanoflake-nanorod structures and, nanowire structure, respectively. In addition, the elemental distribution of the ZnO layer was examined by Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and it was observed that Zn and O elements exhibited a homogeneous distribution within the layer. The electrical properties of Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag multi heterojunction were characterized under dark and 100mW/cm² light intensity in the range of ±1.5V application potential. In the dark environment, series resistance (R_s), diode ideality factor (n), barrier height (Φ_b), reverse saturation current (I₀) were ≈10⁴Ω, 7.5-6.5, 0.647 eV and 5.7x10⁻⁷ A, respectively, while under 100mW/cm² light intensity, these values were found to be ≈ 103Ω, 6.5-1.3, 0.914 eV and 1. 9x10⁻¹¹ A, respectively. The photocurrent (I_{ph}), photosensitivity (R) and photosensitivity (S) values, which are important parameters for the photoconductivity mechanism of the multi heterojunction, were determined at different voltage values under forward bias. In addition, the photovoltaic parameters of the multi heterojunction were calculated and the fill factor FF was found to be 0.56. As a result, it was observed that the Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag multi-heterojunction exhibited photodiode and photovoltaic behaviour.

Keywords: Photodiode, Multi heterojunction, Hybrid junction, ZnO, C₂₄H₁₂, I-V characterization

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, sitki.aktas@giresun.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Giresun, Türkiye, fatih.unal@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-9143-6752>.

²<https://orcid.org/0000-0002-6155-7051>

1. Giriş

Çinko oksit (ZnO) nanoyapılar, elektronik ve fotonik cihazlarda potansiyel uygulamalarından dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Çinko oksit geniş bant aralığı, piezoelektrik özelliği, yüksek uyarılma bağlanma enerjisi ve optoelektronik özellikleri açısından yarıiletken teknolojisinde çokça tercih edilen bir malzemedir (Sharma ve ark., 2014; Pathak ve ark., 2016; Isteyag ve Muzaffer, 2020). Ametal, geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerinin ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ZnO içerisine katkılandığı örnekler literatürde mevcuttur (Ueda ve ark., 2001; Pathak ve ark., 2016; Samadi ve ark., 2016). Bunun yanında ZnO yapısının kalınlığı ve kaplama yöntemleri de elektriksel ve optik özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli bir paya sahiptir (Lee ve ark., 2002; Isteyag ve Muzaffer, 2020). ZnO nano yapıları DC ve RF magnetron püskürtme (Lee ve ark., 2002; Pathak ve ark., 2016), termal buharlaştırma (Chrissanthopoulos ve ark., 2011), atomik katman biriktirme (Pietruszka ve ark., 2014), spin kaplama (Rana ve ark., 2018; Isteyag ve Muzaffer, 2020), hidrotermal sentezleme (Liu ve Zeng, 2003; Zhao ve ark., 2019) ve elektrokimyasal kaplama (Chandrappa ve Venkatesha, 2012; Pourmortazavi ve ark., 2015; Marimuthu ve ark., 2018) gibi sıralanabilecek yöntemlerde kaplanmaktadır.

Aynı zamanda organik yarıiletkenlerde sahip oldukları özellikler bakımından birçok yeni nesil devre elamanları üzerine yapılan çalışmalarda önemli bir yere sahiptirler (Klausk, 2010; Yuvaraja ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2021). Genel olarak kontakların akım taşıma mekanizmasını kontrol edebilmek için yalıtkan veya yarıiletken metal oksit tabakalar tercih edilirken, organik yarıiletkenler sahip oldukları elektriksel karakteristiklerinden dolayı arayüz tabakası olarak önemli ölçüde tercih edilmektedirler (Güllü ve ark., 2010; Pireira ve ark., 2018; Erdal, 2020; Kocuyigit ve ark., 2020; Meng ve ark., 2020). C₂₄H₁₂ (Coronene) çok halkalı hidrokarbonlu monoklinik kristal yapıda bulunan, yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip ve fotoluminesans özelliği olan organik bir moleküldür. Bu özelliklerinden dolayı organik bazlı fotodiyotlar ve ışık yayan diyotların (LED) geliştirilmesinde ara yüz tabakası olarak tercih edilmektedir (Chen ve ark., 2012; Erdal, 2020; Ünal, 2021).

Bu çalışmada ZnO tabakası cam/ITO üzerine başarılı bir şekilde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle büyütülmüştür. Cam/ITO/ZnO tabakasının üzerine C₂₄H₁₂ organik tabakası termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Farklı yöntemlerle üretilen ZnO ve C₂₄H₁₂ tabakaların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiş ve ayrıca ZnO tabakasının elementel dağılımları enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için en alt tabaka ITO ve en üst tabaka C₂₄H₁₂ üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle noktasal Ag kontakları atılmıştır ve Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroeklemi elde edilmiştir. Optoelektronik uygulamalara bir

alternatif sunmak için elektriksel analiz $\pm 1.5V$ potansiyel aralığında karanlık ve 100 mW/cm^2 ışık şiddeti altında gerçekleştirilmiştir. Farklı metotlar kullanarak karanlık ve ışıklı ortamda seri direnç R_s , diyot idealite faktörü n , engel yüksekliği Φ_b , ters doyma akımı I_0 gibi diyot parametreleri ve 100 mW/cm^2 ışık şiddeti altında heteroeklemin fotoiletkenliği hakkında önemli parametreler olan fotoakım I_{ph} , fotoduyarlılık R ve fotohassasiyet S değerleri belirlenmiştir. Ayrıca ürettiğimiz çoklu heteroeklemin ışık altında fotovoltajik parametreleri belirlenmiş ve buradan dolun faktörü FF hesaplanmıştır.

2. Materyal ve Metot

ZnO ince film tabakasının cam/ITO (2x1cm) üzerine elektrokimyasal kaplama yöntemiyle büyütülmeden önce, cam/ITO tabakası ilk olarak sabunlu su ile 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra, ultra saf su ile durulanarak, sırasıyla 10 dakika boyunca aseton ve propanal içerisinde ultrasonik banyoya bırakıldı. Son aşamada, cam/ITO yüzeyi nitrojen gazı ile kurutulmuştur.

Çoklu heteroeklem elektrokimyasal kaplama ve termal buharlaştırma yöntemleri kullanılarak iki aşamada üretilmiştir. İlk olarak, elektrokimyasal kaplama çözeltisi 5 mM ZnCl_2 (20 mL) ile 250 mM LiCl (10 mL) karıştırılarak toplamda 30 mL elde edilmiştir ve ince film üçlü elektrolit kaplama sistemi (Autolab PGSTAT128N). Karşıt elektrot olarak Pt plaka, referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrodu ve çalışma elektrodu olarakta 2 cm^2 yüzey alanına sahip cam/ITO kullanılmıştır. Üretim boyunca çözelti sıcaklığı hotplate kullanılarak $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuş ve uygulama voltajı -0.9 V olarak, kaplama süresi 3600 sn olarak belirlenmiştir ve bu süre sonunda cam/ITO/ZnO tabakası elde edilmiştir.

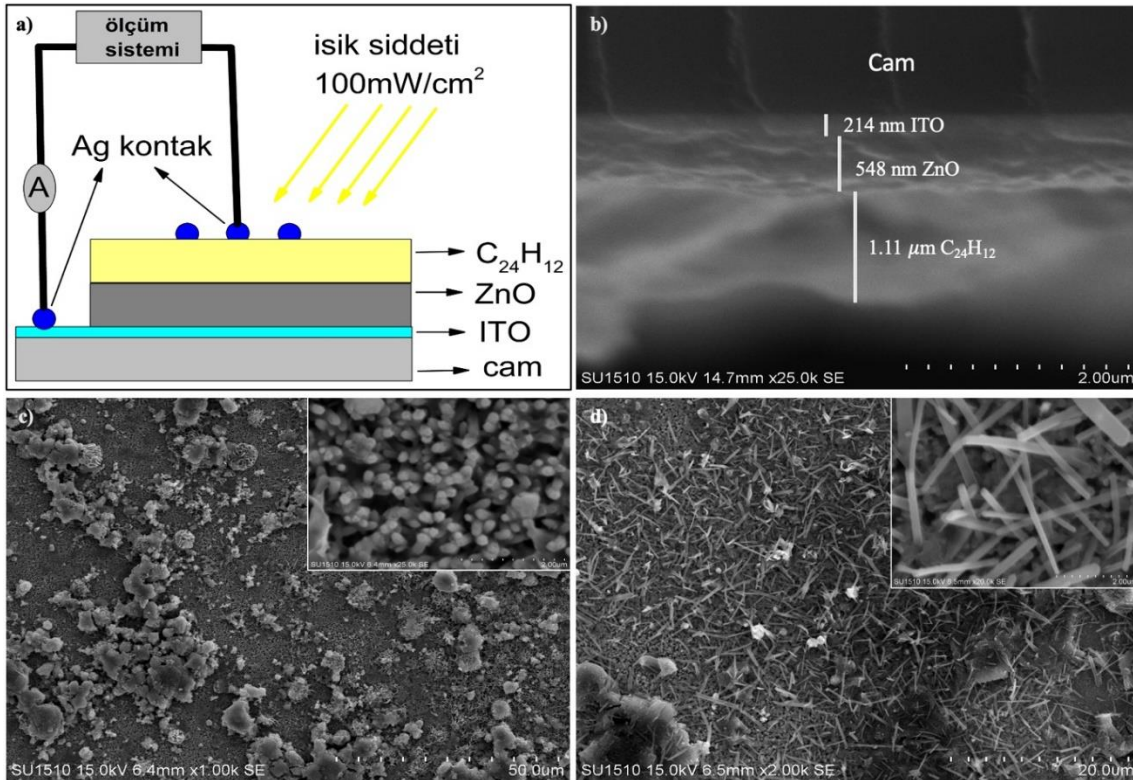
Termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak toz formdaki $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ organik bileşiği ince bir film formunda cam/ITO/ZnO tabakasının üzerine büyütülmüştür ve cam/ITO/ZnO/ $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ çoklu heteroeklemi üretilmiştir. Kaplama oda sıcaklığında ve $\approx 10^{-5}$ Torr basınç altında Vaksis (PVD-MT/2M2T) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyon işlemi için cam/ITO/ZnO/ $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ çoklu heteroekleminin en alt tabakası ITO yüzeyi ile en üst tabası $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ yüzeyine Ag kontaklar atılmıştır ve Ag/ITO/ZnO/ $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ /Ag çoklu heteroeklem yapısı oluşturulmuştur. Şekil 1a'da bu çoklu heteroeklemin şematik gösterimi verilmiştir.

Elektrokimyasal kaplama yöntemiyle üretilen ZnO tabakasının ve termal buharlaştırma metodu ile büyütülen $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ ince film tabakasının yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) (Hitachi SU 1510) ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, ZnO yüzeyinin elementel analizi SEM'e bağlı enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (SEM-EDS) kullanılarak yapılmıştır. Çoklu heteroeklemin kesit alanından alınan SEM görüntüleriyle büyütülen film kalınlıkları tespit edilmiştir. Elde edilen

çoklu heteroeklemin I-V karakteristik ölçümleri Solar Simulator LSS 900 Characterisation System kullanılarak karanlık ve 100 mW cm^{-2} ışık şiddeti altında belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

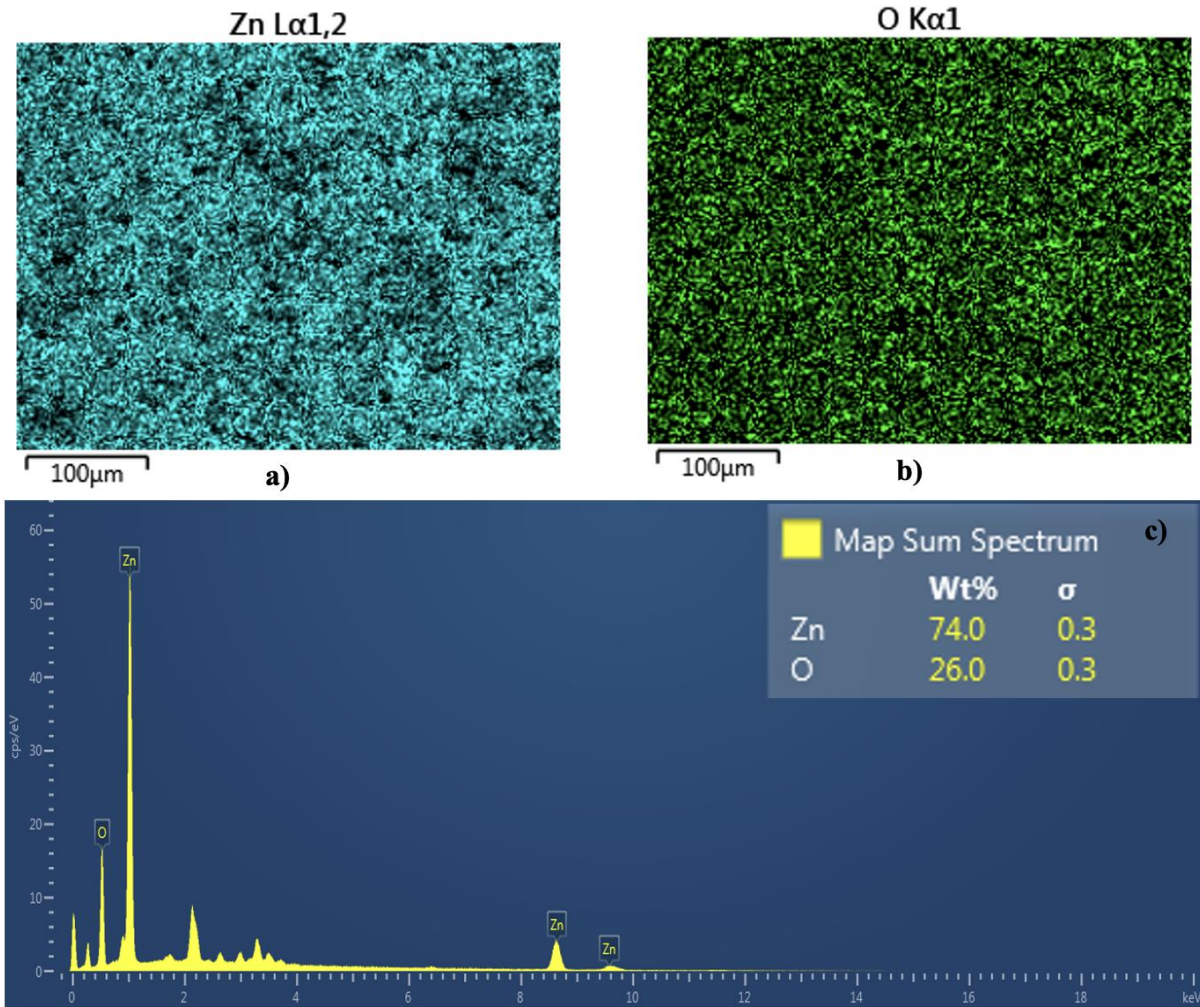
Farklı iki metot kullanılarak üretilen Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroeklemin kesit alanı SEM görüntüsü Şekil 1b’de verilmiştir. Şekil 1b’den ITO tabakasının kalınlığı 214 nm, ZnO tabakasının kalınlığı 548 nm ve en üst tabaka olan C₂₄H₁₂ tabakasının 1.11 μm kalınlığında olduğu görülmüştür. Şekil 1c’de sunulan SEM görüntüsüne göre ZnO yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olmadığı ve nanoçubuk ve nanoflake yapılarının birlikte var olduğu görülmektedir. Bunun yanında Şekil 1c içinde ZnO yüzeyinin 25.000 büyütmede nanoçubuk yapılarının yakından görüntüsü verilmiştir. Şekil 1d’de görüldüğü gibi ZnO yüzeyinde büyütülen C₂₄H₁₂ yapısının genel olarak daha homojen olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 1d içinde sunulan C₂₄H₁₂ yüzeyinin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüsünden, C₂₄H₁₂ tabakasının nanoteller (nanowires) şeklinde büyüdüğü görülmüştür.



Şekil 1. Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroeklemin a) şematik görüntüsü b) kesit alanından elde edilmiş SEM görüntüsü c) ZnO yüzeyinin 1000 büyütme SEM görüntüsü ve inset görüntü aynı yüzeyin 25.000 büyütme SEM görüntüsü d) Coronene yüzeyinin 2000 büyütme SEM görüntüsü ve inset görüntü aynı yüzeyin 20.000 büyütme SEM görüntüsü.

Elektrokimyasal kaplama yöntemiyle büyütülen ZnO bileşiğinin elementel analizi SEM-EDS kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2a ve 2b’de verilen görüntülerde Zn ve O elementlerinin yapı içerisinde

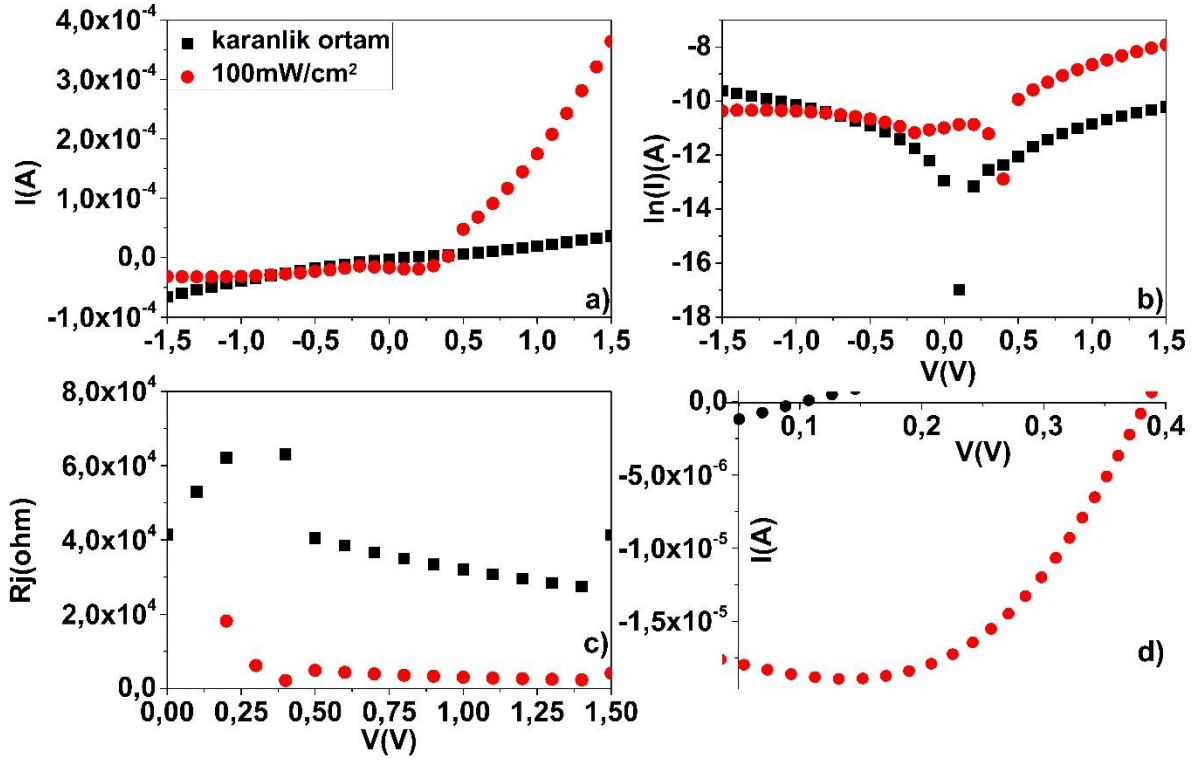
homojen bir şekilde dağılıma sahip oldukları görülmektedir. Şekil 2c’de ZnO bileşiğinin elementel dağılım spektrumu verilmiştir. Yapı içerisinde Zn oranının %74 ve O oranının %26 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. a) Zn, b) O’ nun ZnO ince film yapısındaki dağılımlarının SEM-EDX görüntüleri c) ZnO yapısının EDS spektrumu.

Ürettiğimiz çoklu heteroeklemin optoelektronik özelliklerinin belirlenebilmesi için karanlık ve $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ışık şiddeti altında elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir. Şekil 3a’da Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin $\pm 1.5\text{V}$ potansiyel aralığında karanlık ve $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ışık şiddeti altında I-V grafiği verilmiştir. Işık altında ileri besleme potansiyelinde akımın arttığı bariz bir şekilde görülmektedir. Yasak enerji bant aralığından yüksek enerjiye sahip fotonlar eklemler arasında oluşan fakirleşmiş bölge sınırlarında yeni elektron boşluk çiftlerinin oluşmasını sağlar. Dış elektrik alan altında oluşan gerilim bölge sınırlarındaki tanecikler arasında bir iç elektrik alan oluşumuna sebep olur. Bu iç elektrik alan yeni oluşan elektron boşluk çiftlerini birbirinden ayırmaya zorlar. Elektronlar bu iç elektrik alan kuvveti ile hızlı bir şekilde süpürülür ve serbest hale gelir. Serbest hale gelen bu elektronlar doğal olarak asal taşıyıcı konsantrasyonu artırır ve akımın artmasını

sağlar (Ünal, 2013; Ünal, 2021). Ayrıca ışık şiddeti altında ürettiğimiz çoklu heteroekleminin doğrultma oranının arttığı da görülmektedir.



Şekil 3. Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin karanlık ve 100 mW/cm² ışık şiddeti altında a) I-V, b) yarı logaritmik I-V, c) R_j-V ve d) fotodiyot ve fotovoltajik bölge gösterim grafikleri.

Şekil 3b’de Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroeklemin yarı logaritmik I-V grafiği verilmiştir. Ters ve ileri besleme altında özellikle ışıklı ortamda bir asimetrinin olduğu bariz şekilde görülmektedir. İleri besleme altında lineer bölgeler karanlık ortamda 0.1-0.3V arasındaki bölgeye düşerken ışıklı ortamda lineer bölge 0.4-0.5V potansiyel aralığına düşmektedir. Lineer bölge potansiyellerinden daha yüksek potansiyel değerlerine doğru çıkıldıkça seri direnç etkisi ortaya çıkmaktadır ve lineerlik bozulmaktadır. Geri besleme altında doymamışlık akım durumu her iki ortamda da görülmektedir fakat karanlık ortamda bu durum daha fazladır çünkü geri besleme akım eğrisinin eğimi daha fazladır. Işığın etkisiyle bu durum iyileşmiştir. Doymamışlık akım durumunun temel sebebi çoklu heteroeklemi oluşturan tabakalar arasında oluşan arayüzey durumları ve bu tabakalar ile metal kontaklar arasında oluşan görüntü yük kuvvetlerinin azalması sebep olur (Kampen ve ark., 2002).

Şekil 3c’de eklem direncinin ($R_j = dV/dI$) ileri besleme voltajına karşı çizilen grafiği verilmiştir. Uygulama potansiyelinin artmasıyla R_j değerlerinin azaldığı görülmektedir. Düşük voltaj bölgesinde R_j değerleri karanlık ortamda $6.2 \times 10^4 \Omega$ iken ışıklı ortamda $1.8 \times 10^4 \Omega$ ’dur. Yüksek voltaj bölgesinde bu değerler karanlık ortamda $2.7 \times 10^4 \Omega$ ’a düşmüşken ışıklı ortamda $2.3 \times 10^3 \Omega$ ’a kadar düşmüştür.

Yüksek voltaj bölgesindeki R_j değerleri aynı zamanda çoklu heteroeklemin seri direnç değerleridir. R_j değerlerindeki bu düşüşün sebebi fotoiletkenliğin artmasıyla açıklanabilir.

Şekil 3d'de Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin fotovoltaiik ve fotodiyot bölgeleri gösterilmiştir. Bu bölgeden 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altında fotovoltaiik parametreler olan I_{mpp} , I_{sc} , V_{mpp} , V_{oc} ve FF değerleri belirlenmiştir. Burada I_{mpp} maksimum güç bölgesi akımı, I_{sc} kısa devre akımı, V_{mpp} maksimum güç bölgesi voltajı, V_{oc} açık devre voltajı ve FF dolun faktörüdür. Fotodiyotlar için I-V grafiğinde 4 bölge vardır (Allison, 1990). V_{oc} değeri, I-V eğrisinin bu bölgede gerilim eksenini kestiği noktadan elde edilir. I_{sc} değeri, I-V eğrisinin akım eksenini aynı bölgede kestiği noktadan elde edilir. I_{mpp} ve V_{mpp} 'nin değeri, I-V eğrisi ile dördüncü bölgedeki koordinatları arasında çizilebilecek en büyük dikdörtgen içindedir. V_{mpp} değeri bu dikdörtgenin voltaj eksenini kestiği noktadır, I_{mpp} değeri ise bu dikdörtgenin akım eksenini kestiği noktadır. Dolun faktörü (FF) denklem 1'den hesaplanmıştır (Bartesaghi ve ark., 2015).

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

sırasıyla I_{mpp} , I_{sc} , V_{mpp} , V_{oc} ve denklem 1'den hesaplanan FF değeri, -1.42×10^{-5} A, -1.78×10^{-5} , 0.27V, 0.38V ve 0.56'dır.

MS (metal-yarıiletken), MPS (metal polimer yarıiletken) SBD (Shottky engel diyotu) diyotlarının akım gerilim mekanizmalarından yola çıkarak ve farklı metotlar kullanılarak bu diyotlara ait diyot idealite faktörü, engel yüksekliği, seri direnç gibi parametreleri hesaplanabilir (Çetinkaya ve ark., 2013; Shetty ve ark., 2015).

Geleneksel metotta akım gerilim arasındaki ilişki termoiyonik emisyon teorisine göre belirlenir ve denklem 2 (Al-Ta'ii ve ark., 2016; Aldemir ve ark., 2017)'de bu denklem verilmiştir.

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{q(V-IR_s)}{kT}\right) - 1\right] \quad (2)$$

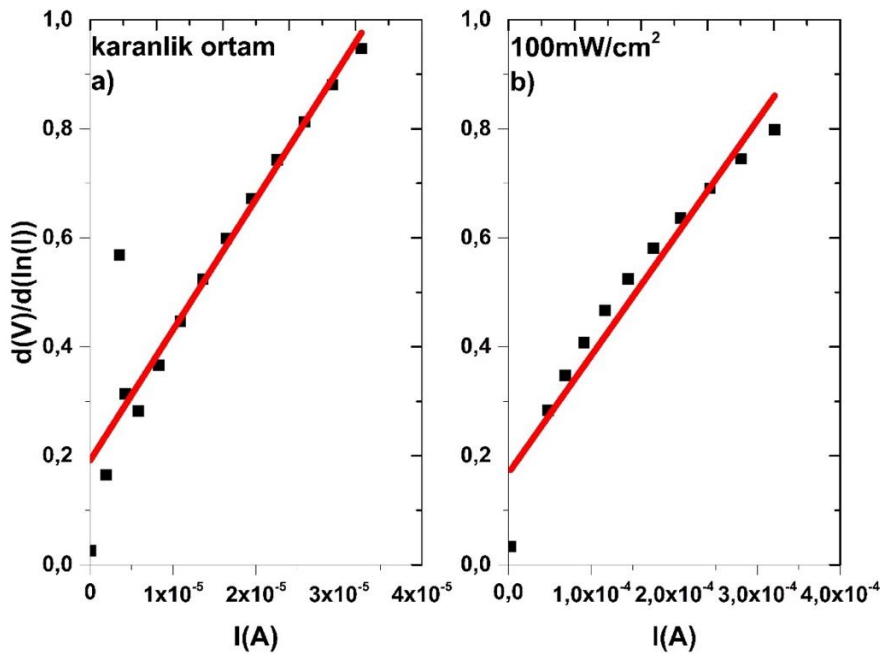
Burada A aktif diyot alanı, A^* Richardson sabiti, q elektronun yükü, ϕ_b engel yüksekliği, k Boltzman sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık, V uygulanan potansiyel, R_s seri dirençtir. Düşük voltaj bölgesinde $\ln(I)$ nın V ye karşı çizilen grafiğinin lineer bölgesinin eğimi diğer sabitlerle birlikte hesaplanırsa n idealite faktörü bulunmuş olur. $\ln(I)$ nın V ye karşı çizilen grafiğinin lineer bölgesinin $\ln(I)$ 'yı kestiği nokta bize ters doyma akımı, I_0 'ı verir. I_0 , n ve diğer sabitler kullanılarak buradan engel yüksekliği de hesaplanabilir.

Cheung&Cheung metodunda ise Cheung&Cheung fonksiyonu (Cheung ve Cheung, 1986) kullanılarak diyot idealite faktörü n ve seri direnç R_s değeri belirlenir. Eşitlik 3'te Cheung&Cheung fonksiyonu verilmiştir.

$$\frac{dV}{d\ln(I)} = IR_s + \frac{nkT}{q} \quad (3)$$

Eşitlik 3'te I-V grafiğinin düşük ve orta voltaj bölgesindeki değerler kullanılarak $\frac{dV}{d\ln(I)}$ 'nin I ya karşı grafiği çizilir. $\frac{dV}{d\ln(I)}$ 'nin I ya karşı çizilen grafiğin eğimi R_s değerini, eğrinin y eksenini kestiği değerden de diğer sabitler kullanılarak n idealite faktörü hesaplanır. Ayrıca Şekil 1c grafiğinden de R_s seri direnç belirlenebilir (Rajagopla Reddy ve ark., 2021).

Şekil 4'te Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin a) karanlık ve b) 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altında $\frac{dV}{d\ln(I)}$ 'nin I ya karşı çizilen grafiği verilmiştir.



Şekil 4. Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin a) karanlık ve b) 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altında $\frac{dV}{d(\ln(I))}$ 'nin I ya karşı çizilen grafiği.

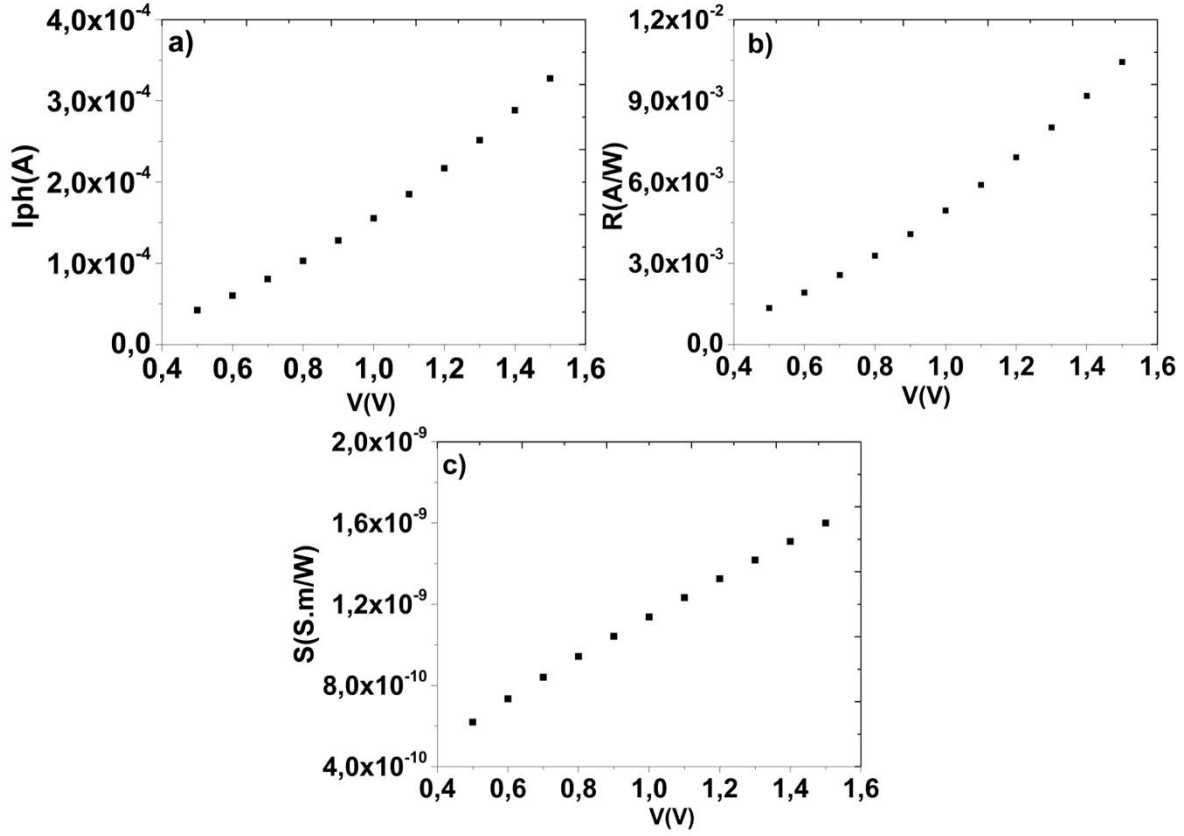
Karanlık ve 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altında, geleneksel ve Cheung&Cheung metotlarından hesaplanan n , R_s , ϕ_b ve I_0 parametreleri tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin karanlık ve 100mW/cm² ışık şiddeti altında elektriksel parametreleri.

Parametre	$\frac{d(V)}{d(\ln(I))} - I$		$\ln(I) - V$		$R_j - V$	
	n	Rs(Ω)	n	Φ_b (eV)	I ₀ (A)	Rs(Ω)
Karanlık	7.40	2.3x10 ⁴	6.37	0.647	5,7E-7	2.7x10 ⁴
100mW/cm ²	6.50	2.1x10 ³	1.31	0.914	1,9E-11	2.3x10 ³

Tablo 1 den görüldüğü üzere farklı metotlarla hesaplanan Rs değerlerinin ışığın etkisiyle azaldığı görülmektedir. Işığın etkisiyle oluşan yeni elektron boşluk çiftleri taşıyıcı konsantrasyonunu artırmış bu da Rs değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Her iki metotla hesaplanan diyot idealite faktörü n değerlerinde ışık şiddetinin artmasıyla düşüş gözlenmiştir Bu durum Rs değerlerinin azalmasıyla açıklanabilir. Hem karanlık ortamda hem de 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altındaki n değerleri ideal diyot değeri olan 1'den uzaktır. Karanlık ortamdaki n>>2 olma durumu elektron hole rekombinasyon durumunun baskın olduğu anlamına gelir. Ayrıca tabakalarda oluşan kirlilik durumları, istenmeyen oksit tabakalarının meydana gelmesi diyot idealite faktörü'nün olağan değerden sapmasına sebep olur. Ayrıca literatürde n değerinin yüksek olduğu örnekler mevcuttur (Coşkun ve ark., 2018; Koç ve ark., 2019; Serkan ve ark., 2021). Geleneksel metotla hesaplanan Φ_b değeri ışık şiddetinin artmasıyla artmıştır. Bu durum ters doyma akımının azalmasına sebep olmuştur.

Fotoakım ($I_{ph}=I_{ill}-I_{dark}$), fotoduyarlılık (Responsivity, $R=I_{ph}/P_{inc}\cdot A$) ve fotohassasiyet (Sensitivity, $S=R\cdot T/V$) diyotlar için önemli parametrelerdir (Gündüz ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2013; Patel ve ark., 2019). Burada I_{ill} ışık altında akım, I_{dark} karanlık ortamdaki akım, P_{inc} ışık şiddeti (100 mW cm⁻²), A kontak alanı, T aktif tabakanın kalınlığı ve V uygulama voltajıdır. Şekil 5a) I_{ph}, 5b) R ve 5c) S değerlerinin ileri besleme altında değişim grafikleri verilmiştir. Uygulama voltajının artmasıyla I_{ph} ve R değerleri eksponansiyel bir artış gözlemlenmişken S değerleri lineer bir artış göstermiştir. 0.5 V uygulama potansiyelinde I_{ph} değeri 4.22x10⁻⁵ A, R değeri 1.34x10⁻³ A W⁻¹, S değeri 6.18x10⁻¹⁰ S.m W⁻¹, 1.5 V uygulama potansiyelinde I_{ph} değeri 3.27x10⁻⁴ A, R değeri 1.04x10⁻² A W⁻¹, S değeri 1.59x10⁻⁹ S.m W⁻¹'dir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (İlhan ve ark., 2021; Aslan ve ark., 2022)



Şekil 5. Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroekleminin 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altında a) I_{ph}, b) R and c) S değerlerinin ileri besleme altında farklı voltaj değerlerine göre değişimi.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Metal oksit ZnO tabakası cam/ITO üzerine başarılı bir şekilde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle büyütülmüştür. Cam/ITO/ZnO tabakasının üzerine C₂₄H₁₂ organik tabakası termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Farklı yöntemlerle üretilen tabakaların ayrı ayrı SEM ve ZnO tabakasının EDS analizi yapılmıştır. Elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için en alt tabaka ITO ve en üst tabaka C₂₄H₁₂ üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle noktasal Ag kontakları atılmıştır ve Ag/ITO/ZnO/C₂₄H₁₂/Ag çoklu heteroeklemi elde edilmiştir. Elektriksel analiz ±1.5V potansiyel aralığında karanlık ve 100 mW cm⁻² ışık şiddeti altında gerçekleştirilmiştir. Üretilen çoklu heteroeklemin doğrultucu karakteristik gösterdiği ve ışık altında elektriksel iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Farklı metotlar kullanarak karanlık ve ışıklı ortamda R_s, n, Φ_b , I₀ gibi diyot parametreleri ve 100 mW/cm² ışık şiddeti altında heteroeklemin fotoiletkenliği hakkında önemli parametreler olan I_{ph}, R ve S değerleri belirlenmiştir. Ayrıca ürettiğimiz çoklu heteroeklemin ışık altında fotovoltaik parametreleri I_{mpp}, I_{sc}, V_{mpp}, V_{oc} belirlenmiş ve buradan hesaplanan FF değerinin 0.56 olduğu görülmüştür.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Al-Ta'ii, H. M. J., Periasamy, V., and Amin, Y. M., (2016). Electronic Characterization of Au/DNA/ITO Metal-Semiconductor-Metal Diode and Its Application as a Radiation Sensor. *Plos One*, 11(1), e0145423. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0145423>
- Aldemir, D. A., Kökce, A., ve Özdemir, A. F., (2017). Schottky diyot parametrelerini belirlemede kullanılan metotların geniş bir sıcaklık aralığı için kıyaslanması. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1-1. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.279996>
- Allison, J., (1990). *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*. London, England: McGraw-Hill College
- Aslan, N., Kurt, M. Ş., and Koç, M. M., (2022). Morpho-structural and optoelectronic properties of diamond like carbon–germanium (DLC-Ge) composite thin films produced by magnetron sputtering. *Optical Materials*, 126, 112229.
- Bartesaghi, D., Pérez, I. D. C., Kniepert, J., Roland, S., Turbiez, M., Neher, D., and Koster, L. J. A., (2015). Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. *Nature Communications*, 6(1), 7083. <https://doi.org/10.1038/ncomms8083>
- Chandrappa, K. G., & Venkatesha, T. V., (2012). Electrochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles. *Nano-Micro Letters*, 4(1), 14-24.
- Chen, L., Puniredd, S. R., Tan, Y.-Z., Baumgarten, M., Zschieschang, U., Enkelmann, V., Pisula, W., Feng, X., Klauk, H., & Müllen, K., (2012). Hexathienocoronenes: synthesis and self-organization. *Journal of the American Chemical Society*, 134(43), 17869-17872.
- Cheung, S. K., and Cheung, N. W., (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2), 85-87. <https://doi.org/10.1063/1.97359>
- Chrissanthopoulos, A., Baskoutas, S., Bouropoulos, N., Dracopoulos, V., Pouloupoulos, P., and Yannopoulos, S., (2011). Synthesis and characterization of ZnO/NiO p–n heterojunctions: ZnO nanorods grown on NiO thin film by thermal evaporation. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 9(2), 132-139.
- Coşkun, B., Mensah-Darkwa, K., Soyulu, M., Al-Sehemi, A. G., Dere, A., Al-Ghamdi, A., Gupta, R., and Yakuphanoglu, F., (2018). Optoelectrical properties of Al/p-Si/Fe: N doped ZnO/Al diodes. *Thin solid films*, 653, 236-248.
- Çetinkaya, H. G., Tecimer, H., Uslu, H., & Altındal, Ş., (2013). Photovoltaic characteristics of Au/PVA (Bi-doped)/n-Si Schottky barrier diodes (SBDs) at various temperatures. *Current Applied Physics*, 13(6), 1150-1156. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.03.010>
- Erdal, M. O., (2020). Photoresponse properties of coronene nanowires thin-film-based photodiode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(21), 18980-18987.

- Güllü, Ö., Asubay, S., Aydoğan, Ş., and Türüt, A., (2010). Electrical characterization of the Al/new fuchsin/n-Si organic-modified device. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5), 1411-1416.
- Gündüz, B., Turan, N., Kaya, E., and Çolak, N., (2013). The photo-electrical properties of the p-Si/Fe(II)-polymeric complex/Au diode. *Synthetic Metals*, 184, 73-82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.10.002>
- Ishteyaq, I., and Muzaffar, K., (2020). Performance characterization of (Pt, Au, Pd)/ZnO/n-Si/Al Schottky structures for varied temperature and UV illumination conditions. *Superlattices and Microstructures*, 145, 106604.
- İlhan, M., Koç, M. M., Coşkun, B., Erkovan, M., and Yakuphanoglu, F., (2021). Cd dopant effect on structural and optoelectronic properties of TiO₂ solar detectors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(2), 2346-2365.
- Kampen, T. U., Park, S., and Zahn, D. R. T., (2002). Barrier height engineering of Ag/GaAs(100) Schottky contacts by a thin organic interlayer. *Applied surface science*, 190(1), 461-466. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00919-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00919-9)
- Klauk, H., (2010). Organic thin-film transistors. *Chemical Society Reviews*, 39(7), 2643-2666.
- Koç, M. M., Aslan, N., Erkovan, M., Aksakal, B., Uzun, O., Farooq, W. A., & Yakuphanoglu, F., (2019). Electrical characterization of solar sensitive zinc oxide doped-amorphous carbon photodiode. *Optik*, 178, 316-326.
- Kocyigit, A., Yilmaz, M., Aydogan, S., Incekara, U., and Sahin, Y., (2020). The performance of chitosan layer in Au/n-Si sandwich structures as a barrier modifier. *Polymer Testing*, 89, 106546.
- Lee, J., Choi, Y., Kim, J., Park, M., and Im, S., (2002). Optimizing n-ZnO/p-Si heterojunctions for photodiode applications. *Thin solid films*, 403, 553-557.
- Liu, B., & Zeng, H. C., (2003). Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15), 4430-4431.
- Marimuthu, T., Anandhan, N., & Thangamuthu, R., (2018). Electrochemical synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures on ZnO seed layer for DSSC applications. *Applied surface science*, 428, 385-394.
- Meng, H., Han, Y., Zhou, C., Jiang, Q., Shi, X., Zhan, C., & Zhang, R., (2020). Conductive Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Small Methods*, 4(10), 2000396.
- Patel, A., Pataniya, P., Solanki, G. K., Sumesh, C. K., Patel, K. D., & Pathak, V. M., (2019). Fabrication, photoresponse and temperature dependence of n-VO₂/n-MoSe₂ heterojunction diode. *Superlattices and Microstructures*, 130, 160-167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.04.032>
- Pathak, T. K., Kumar, V., Prakash, J., Purohit, L., Swart, H., & Kroon, R., (2016). Fabrication and characterization of nitrogen doped p-ZnO on n-Si heterojunctions. *Sensors and Actuators A: Physical*, 247, 475-481.
- Pereira, M. J., Matta, M., Hirsch, L., Dufour, I., Briseno, A., Gali, S. M., Olivier, Y., Muccioli, L., Crosby, A., & Ayela, C., (2018). Application of Rubrene Air-Gap Transistors as Sensitive MEMS Physical Sensors. *ACS applied materials & interfaces*, 10(48), 41570-41577.
- Pietruszka, R., Luka, G., Witkowski, B., Kopalko, K., Zielony, E., Bieganski, P., Placzek-Popko, E., & Godlewski, M., (2014). Electrical and photovoltaic properties of ZnO/Si heterostructures with ZnO films grown by atomic layer deposition. *Thin solid films*, 563, 28-31.
- Pourmortazavi, S. M., Marashianpour, Z., Karimi, M. S., & Mohammad-Zadeh, M., (2015). Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1099, 232-238.
- Rajagopal Reddy, V., Prasad, C., Janardhanam, V., & Choi, C.-J., (2021). Electrical and carrier transport properties of Ti/ α -amylase/p-InP MPS junction with a α -amylase polymer interlayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05532-2>
- Rana, V. S., Rajput, J. K., Pathak, T. K., & Purohit, L., (2018). Multilayer MgZnO/ZnO thin films for UV photodetectors. *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 724-729.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., and Moshfegh, A. Z., (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin solid films*, 605, 2-19.
- Serkan, U., Coşkun, B., Koç, M. M., ve Erkovan, M., (2021). Electrical Properties of ZnO: TiO₂ Nanocomposite Thin Films. *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 221-231.
- Sharma, S., Vyas, S., Periasamy, C., and Chakrabarti, P., (2014). Structural and optical characterization of ZnO thin films for optoelectronic device applications by RF sputtering technique. *Superlattices and Microstructures*, 75, 378-389.

- Shetty, A., Roul, B., Mukundan, S., Mohan, L., Chandan, G., Vinoy, K. J., and Krupanidhi, S. B., (2015). Temperature dependent electrical characterisation of Pt/HfO₂/n-GaN metal-insulator-semiconductor (MIS) Schottky diodes. *AIP Advances*, 5(9). <https://doi.org/10.1063/1.4930199>
- Ueda, K., Tabata, H., & Kawai, T., (2001). Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 79(7), 988-990.
- Ünal, F., (2013). *InSe ince filmlerinin farklı alt tabanlar üzerinde büyütülmesi ve optik, yapısal, fotoelektrik özelliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Ünal, F., (2021). *ITO cam üzerine büyütülen InSe/rubrene, CIS/rubrene, CIGS/rubrene, InSe/coronene, CIS/coronene, CIGS/coronene heteroeklemlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Yuvaraja, S., Nawaz, A., Liu, Q., Dubal, D., Surya, S. G., Salama, K. N., and Sonar, P., (2020). Organic field-effect transistor-based flexible sensors. *Chemical Society Reviews*, 49(11), 3423-3460.
- Zhang, D., Fan, B., Ying, L., Li, N., Brabec, C. J., Huang, F., and Cao, Y., (2021). Recent progress in thick-film organic photovoltaic devices: *Materials, devices, and processing*. *SusMat*, 1(1), 4-23.
- Zhang, D.W., Li, M., & Chen, C.F., (2020). Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1331-1343.
- Zhang, X., Zhang, X., Wang, L., Wu, Y., Wang, Y., Gao, P., Han, Y., & Jie, J., (2013). ZnSe nanowire/Si p-n heterojunctions: Device construction and optoelectronic applications. *Nanotechnology*, 24(39), Article 395201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/39/395201>
- Zhao, X., Nagashima, K., Zhang, G., Hosomi, T., Yoshida, H., Akihiro, Y., Kanai, M., Mizukami, W., Zhu, Z., & Takahashi, T., (2019). Synthesis of monodispersely sized ZnO nanowires from randomly sized seeds. *Nano Letters*, 20(1), 599-605.

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

Özet kısmında çalışmanın yenilikleri ve temel bulguları vurgulanmalıdır. Türkçe ve İngilizce özet kısımları Times New Roman yazı tipi ile yazılmalıdır ve 10 punto büyüklüğü seçilmelidir. Özet kısmının yazımında tek satır aralığı seçilmelidir. Makale özetinin en fazla 200 kelime olmasına dikkat edilmelidir. Türkçe ve İngilizce özetlerin 1 (bir) sayfayı geçmemesi önerilmektedir. Anahtar kelime sayısı en az 3 en fazla 6 olmalıdır.

Makalenin sayfa yapısı A4 kağıt boyutuna ve tüm kenar boşlukları 2 cm olmalıdır. Hem Türkçe hem de İngilizce başlıklar makale konusuna uygun, amacı ve sonucu anlatan, kısa ve yalın olmalıdır. Makale başlığı koyu, ilk harfleri büyük ve ortalanarak 14 punto Times New Roman fontu ile yazılmalıdır. Türkçe makalelerde İngilizce başlık, İngilizce özetten önce verilmelidir. Yazar isimleri kısaltılmadan soy isimler büyük harfle başlığın altına yan yana ortalanarak yazılır. Adreslerde kısaltma kullanılmamalıdır. Farklı adreslere sahip yazarlar için rakamlı üst indis kullanılmalıdır. İsimler Times New Roman 12 punto, düz; adresler ise Times New Roman 10 punto, düz olmalıdır. İsimlerden önce Ünvan yazılmamalıdır. Ayrıca sorumlu yazarın e-posta adresi 10 punto Times New Roman fontunda Sorumlu Yazar kısmına yazılmalıdır.

Ana metin 12 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile 1,5 satır aralığında ve her iki yana yaslı şekilde yazılmalıdır. Ana bölüm başlıkları numaralandırılmalı, kelimelerin ilk harfleri büyük olmalı ve **koyu (bold)** karakterde yazılmalıdır. Ana bölüm başlığından sonra 1,5 satır aralıklı bir satır boşluk bırakılarak metne geçilmelidir. Başlıkla üst metin arasında da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar 1 cm içeriden başlamalıdır. Paragraflar arasında boşluk bırakılmamalıdır.

Bu bölümde çalışmayla ilgili yeterli literatür taraması verilmeli, çalışmanın amaçları ve literatürdeki yeri vurgulanmalıdır. Detaylı literatür incelemesinden ve sonuçların özetinin verilmesinden kaçınılmalıdır.

Materyal ve Metot bölümünde çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylı ve açık bir şekilde anlatılmalıdır.

Şekiller grafik, diyagram fotoğraf, resim, harita olabilir. Şekil yazısı şeklin alt kısmına yazılmalıdır. Hem şekil hem de şekil yazısı sayfaya ortalanmalıdır. Şekil yazılar okunaklı olmalıdır. Şekil ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı ile alt metin arasında da 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı 11 punto ve tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Şekil yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Tablolar açık çerçeveli tercih edilebilir. Tablo yazısı tablonun üst kısmına yazılmalıdır. Hem tablo hem de tablo yazısı sayfanın soluna hizalanmalıdır. Tablo yazısı ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo ile alt metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo yazıları tercihen

11 punto ile ya da 10 punto ile yazılmalıdır ve tek satır aralığı seçilmelidir. Tablo yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Denklem ekleme ihtiyacı duyulduğunda denklemler sırasıyla 1'den başlanarak numaralandırılmalıdır. Denklem paragraftan başlanarak yazılır. Denklem numarası sağ kenara yerleştirilmelidir. Denklem ile metin arasında üstten ve alttan bir satır boşluk bırakılır. Denklemler resim formatında olmamalıdır.

Bulgular ve Tartışma bölümünde çalışma sonucunda elde edilen bulgular verilmelidir. Elde edilen bulgular ile ilgili literatür çalışmaları yapılarak karşılaştırmalar yapılabilir.

Sonuçlar ve Öneriler bölümünde çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmelidir. Okuyucular için öneriler ve görüşler belirtilebilir.

Teşekkür kısmında çalışmada yardımcıları ya da destekleri bulunan kişi veya kişilere ya da kurumlara teşekkür edilebilir.

Yazarların makaleye olan katkıları belirtilmelidir. (Örneğin: Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.), (Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.), (Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.)

Kaynaklar 11 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile tek satır aralığında yazılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadına göre (alfabetik sıralama) dizini hazırlanmalıdır ve sayfanın sol kenar boşluğu hizasından başlanarak yazılmalıdır. Metin içindeki literatür açıklamaları soyadı ve tarih verilme suretiyle (Soyadı, 2017), (Soyadı ve Soyadı, 2017) şeklinde düzenlenmelidir. İki'den fazla yazar olması durumunda birinci yazardan sonra "ark." kısaltılması yapılmalıdır (Soyadı ve ark., 2017). Birden fazla kaynak belirtilmek istendiğinde bunlar noktalı virgül ile ayrılmalıdır (Soyadı, 2017; Soyadı ve Soyadı, 2017). Kaynaklar APA formatından esinlenerek hazırlanmıştır.

Periyodik yayınlar:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017). Yayınlanan Makalenin Adı. *Makalenin Yayınlandığı Dergi Adı*, 7(1), 1-12.

Kitaplar:

Soyadı, A. A., (2017). *Kitap adı*. Kitabın basıldığı yer: Yayınevi.

Sempozyum, Kongre, Bildiri:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017, Ay). Yayınlanan Bildirinin Adı. *Bildirinin Yayınlandığı Sempozyum, Kongre, Toplantı ya da Konferans Adı* (s. 1-12). Şehir: Varsa Üniversite veya Kuruluş.

Tez:

Soyadı, A. A., (2017). *Yüksek Lisans veya Doktora Tezinin Adı*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.

Diğer Kaynaklar:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site: <http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>
URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Erişim Tarihi: 22 Mart 2017).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

AUTHOR GUIDELINES

The abstract section should highlight the research in question's novelties and fundamental findings. Both the Turkish and English versions of the abstracts should be single spaced, and should be written in Times New Roman with a 10 pt font size. Abstracts should be no more than 200 words in length. Both versions of the abstract together should not exceed one (1) page in length. Number of keywords should be no less than 3, and no more than 6.

The page structure of the paper should be A4 size (210x297mm) and all margins should be 2 cm. Both Turkish and English titles should be appropriate for the topic of the paper, should describe the purpose of the paper and its conclusion and should be short and simple. The title of the paper should be in bold, with initials large and centered and 14 pt Times New Roman font. The Turkish title in the English papers should be given before the Turkish abstract. Author names are written side by side under the heading, without abbreviation (surnames in capital letters). Abbreviations should not be used in addresses. Numerical overhead indices should be used for authors with different addresses. Names of the authors should be Times New Roman 12 pt. and addresses should be Times New Roman 10 pt and flat. Appellations should not be written before names. In addition, the corresponding author's e-mail address should be written in 10 pt Times New Roman font in Corresponding Author.

The main text should be typed in Times New Roman font with a font size of 12 pt and lines spacing of 1.5. Main headings should be numbered and written in bold, and the initial letter of each word within the heading should be capitalized. A single 1.5-sized line spacing should be left underneath each main heading. A single line spacing should also be left between the heading and the text preceding it. Paragraphs should be indented by 1 cm. Spacing should not be left between paragraphs.

An adequate number of academic/scientific literature relating to the research in question, as well the overall aims of the research should be provided and emphasized within this section. Here, one should avoid detailed examining the literature as well as should avoid summarizing any results.

Materials and methodology used in the conducting of the research need to be described in detail in this section.

Figures can entail graphics, diagrams, photographs, illustrations, and/or maps. Figure descriptions should be written at the bottom of or below the figure(s), and should be legible. A single line space should be left between the figure and the text preceding it. Figure descriptions should be typed in a point-size of 11, as well as should be referenced.

Tables preferably should be open framed. Table descriptions should be written at the top of or above table. Both the table and the table description should be aligned on the left of the page. A single line space should be left between the table and the text preceding it. Table descriptions preferably should be single-spaced and written in either 11 or 10 pt. font, as well as should be referenced.

Equations—where needed—should be numbered from 1 and onwards. Equations are written starting with/following the paragraph. The equation number should be placed on the right edge. A single line spacing should be left between the equation and both the preceding as well as subsequent text. Equations should not be presented in the format of an image.

In Findings and Discussion Section, the results of as well as the findings obtained from the research in question are provided in this section. Here, one can compare and contrast the obtained findings with other relevant academic/scientific literature.

The conclusions of the results obtained from the research in question are given in this section. Here, one can provide readers with suggestions and personal comments.

Acknowledgements section is where one can acknowledge and thank the individuals and/or institutions who helped with and supported the author(s) with her/his/their research.

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.), (There is no conflict of interest between the authors.), (The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.)

The references should be typed in Times New Roman font with a size of 11 pt font in single line spacing. Bibliographic resources should be arranged in alphabetical order according to the surname(s) of the author(s), and should be written starting from the left corner margin of the page. References to citations within the text should include the author's surname and the year of publication in parenthesis: (Surname, 2017), (Surname and Surname, 2017). In situations whereby a citation reference involves more than two authors, the abbreviation "et al." is to be written after the first author's surname: (Surname et al., 2017). In case of citing more than one resource, surnames and dates are to be separated using semicolons: (Surname, 2017; Surname and Surname, 2017). References should be prepared according to APA (American Psychological Association) Style format.

Periodicals:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017). Title of the Published Paper. *Name of the Journal that the Paper is Featured/Published in*, 7(1), 1-12.

Books:

Surname, A. A., (2017). *Book title*. Location of where the book was published: Publisher.

Symposiums, Congresses, Presentations:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017, Month). Title of the Published Presentation. *Name of the Symposium, Congress, Meeting or Conference that the Presentation was delivered at*. (pp. 1-12). City: University or Institution (If available).

Theses and Dissertations:

Surname, A. A., (2017). *Title of the Graduate or Doctoral Thesis/Dissertations*. Graduate Thesis, Giresun University, Institute of Natural Sciences, Giresun.

Other Resources:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site:
<http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>

URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Date Accessed: 22 Mart 2017).

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Etik İlkeler ve Yayın Politikası

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez yayımlanan hakemli akademik bir dergidir.

Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır.

Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yazarlar ve hakemler, kimliklerinin gizli kalması için gayret göstermelidir. Bu amaçla sisteme dosya gönderen yazar, editör, hakem gibi kişilerin metin ve dosyaları sisteme yüklerken dikkat etmeleri gerekir.

Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir.

Yayımlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayımlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir.

Kabul edilen eserin yayımlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir.

Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiçbir ücret talep edilmez.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, hakemli ve açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir. Bu bağlamda, Budapeşte Açık Erişim Hareketine (BOAI) taraftır. BOAI'ye göre Açık Erişim, "hakem değerlendirmesinden geçmiş bilimsel literatürün, internet aracılığıyla; finansal, yasal ve teknik engeller olmaksızın, serbestçe erişilebilir, okunabilir, indirilebilir, kopyalanabilir, dağıtılabilir, basılabilir, taranabilir, tam metinlere bağlantı verilebilir, dizinlenebilir, yazılıma veri olarak aktarılabilir ve her türlü yasal amaç için kullanılabilir olması"dır.

Dergimize gönderilen akademik çalışmalardaki intihalleri tespit etmek amacıyla İntihal Tespit Programları kullanılır. Dergimize makale gönderen yazarlar etik ihlal yapmadıklarını beyan etmiş sayılırlar. İntihal yaptığı tespit edilen yazarların eserlerine dergimizde yer verilmez. Bu konuyla ilgili rapor yazara gönderilir.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi yazarlardan makale değerlendirme ve yayın süreci için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

Bu dergi, iştirak eden kütüphanelerin dağıtılan arşivleme sistemi yaratması amaçlı, kütüphanelerin koruma ve restorasyon amaçlı kalıcı arşivler yaratmasına izin vermek için LOCKSS sistemi kullanmaktadır.

Bu dergide makalelerini yayımlayan yazarlar aşağıdaki şartları kabul etmiş bulunmaktadır:

Yazar makale telif hakkını elinde tutar ve ilk yayımlama hakkını dergiye verir. Makale, yazarının belirtilmesi ve ilk yayımının bu dergide yapılması koşuluyla diğerleri tarafından paylaşılmasına olanak veren Creative Commons Attribution lisansı altında lisanslanır.

Yazar, makalenin dergide yayımlanmış versiyonunun tam yetki vermeden dağıtımını (örneğin, kurumsal bir veri bankasına gönderilmesi ya da bir kitapta yayımlanması) için ayrı sözleşme düzenlemeleri yapabilir.

Yazarların makalelerini dergiye göndermeden önce ya da gönderi süreci devam ederken internet üzerinden (örneğin, kurumsal veri tabanında ya da kendi web sitelerinde) paylaşımları teşvik edilir; bu, hem verimli fikir alışverişlerine hem de makalenin daha erken ve daha çok atıf almasına yol açabilir (bakınız Açık Erişimin Etkisi).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Ethical Principles and Publication Policy

The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published biannually in June and December (June 15, December 15).

Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research.

Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidential from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. With this objective in mind, parties submitting the file in question to the system such as the author, editor, and/or reviewer must handle the uploading of those files to the system with utmost care and attention.

The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor.

Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content.

Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

The Black Sea Journal of Sciences is an open access journal which means that all content is freely available without charge to the user or his/her institution. Users are allowed to read, download, copy, distribute, print, search, or link to the full texts of the articles in this journal without asking prior permission from the publisher or the author. This is in accordance with the BOAI definition of open access.

Academic research submitted to our journal is run through plagiarism detection software in order to check for any possible plagiarized content. Authors are expected as they declare that their work do not include any plagiarism. A report regarding this issue is sent to the authors.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

This journal makes use of the LOCKSS system, which allows participating libraries to create a distributed digital archiving system, as well as allowing libraries to develop permanent archives for the purposes of protection and restoration.

An author's paper is entitled to copyright protection, and is to give her/his copyright to the journal upon its first initial publishing. One's paper is licensed under the Creative Commons Attribution License, which enables it to be shared by others via permission from the author as well according to the terms and conditions laid out by this journal upon (the paper's) first initial publishing.

The author is entitled to have a separate contract drawn up in which allows for her/his paper as it is published in our journal to be distributed without providing full authorisation (e.g., a paper's being sent to the databank of an institution, or for its being published in a book, etc.)

Authors are encouraged to share their share their papers via the internet either before they submit their work to our journal or as they wait through the submission process (e.g., to an institutional database or via their own personal websites, etc.). In doing so, this allows both for a fruitful exchange of ideas and feedback, as well as allows for the paper to be earlier as well as more widely referenced (see: The Effects of Open Access).

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güre Kampüsü, GİRESUN
Telefon: 0 454 310 10 87-88 Faks: 0 454 310 10 89 E-posta: kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

TELİF HAKKI DEVİR SÖZLEŞMESİ

Makale Adı :

Makalenin yazarları :

Sorumlu Yazar;

Adı Soyadı :

Adresi :

T.C. Kimlik No :

E-posta :

Telefon :

Sunulan makalenin sorumlu yazarı tüm yazarlar adına aşağıdaki konuları taahhüt eder:

- Bu makale tarafım(ız)dan yapılmış özgün bir çalışmadır ve makalede intihal yapılmamıştır.
- Bu çalışma için yazar(lar) her türlü sorumluluğa ortakdır.
- Bu makale başka bir yerde yayınlanmamıştır ve yayınlanmak üzere sunulmamıştır.
- Yazar(lar) makaleyi görmüş ve onaylamıştır.
- Makalede bulunan materyaller, diğer şahısların telif haklarını ihlal etmemektedir.
- Makale etik kurallara uygundur ve belirtilen materyaller ve yöntemler kullanıldığında herhangi bir zarara ve yaralanmaya neden olmayacaktır.
- Telif hakkı ihlali durumunda tüm sorumluluk yazar(lar)a aittir.

Yazar(lar) makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederler. Makalenin telif hakkı Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devredilmiştir.

Makalenin tüm yazarlarından makale ile ilgili tüm mali hakları Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devretme hususunda yetki aldığımı ve bu nedenle doğabilecek tüm uyuşmazlıklardan sorumlu olacağımı taahhüt ederim.

Makaleye ait tüm materyaller, bilim ve yayın kurulunca bir yıl süreyle saklanacak ve daha sonra imha edilecektir. Bu belge sorumlu yazar tarafından ıslak imza ile imzalanmalıdır.

Sorumlu Yazar Adı Soyadı:

İmza / Tarih:

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun University Institute of Natural Sciences Güre Campus, GİRESUN
Phone: 0 454 310 10 87-88 **Fax:** 0 454 310 10 89 **E-mail:** kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

AGREEMENT FOR THE TRANSFER OF COPYRIGHT

Title of Paper :

Authors' Names :

Corresponding Author;

Full Name :

Address :

Identity Number :

E-mail :

Telephone :

The corresponding author of the submitted manuscript undertakes on behalf of all authors for following issues:

- This manuscript is an original work done by us and is not plagiarized.
- The author(s) are responsible for all kinds of responsibilities for this study.
- This article has not been previously published and is not under consideration by another journal.
- The author(s) has seen and confirmed the article.
- The material contained in the article does not infringe the copyrights of other persons.
- The article is suitable for ethical rules. The use of the specified materials and methods will not cause any damage or injury.
- In the event of copyright infringement, all responsibility belongs to the author(s).

The authors agrees to disclaim the copyright of the article. The copyright of the manuscript has been transferred to The Black Sea Journal of Sciences.

I undertake to authorize from all authors of the article to transfer all financial rights related to the study to The Black Sea Journal of Sciences, and to be liable for all incidences arising from this.

All materials belonging to the study will be kept for one year at the time of the science and publishing committee and will be destroyed later. This document must be signed by the corresponding author with a wet signature.

Corresponding Author Full Name:

Signature / Date: