



INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

DECEMBER 01-02, 2023
SIVAS, TÜRKİYE

FULL TEXTS BOOK

Edited by

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. Salih Cem İNAN

Assoc. Prof. Dr. Sayiter YILDIZ

Assoc. Prof. Dr. Ebru YABAŞ

ISBN: 978-1-955094-74-0





INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

December 01-02, 2023 / Sivas, Türkiye

FULL TEXTS BOOK

Edited by

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. Salih Cem İNAN

Assoc. Prof. Dr. Sayiter YILDIZ

Assoc. Prof. Dr. Ebru YABAŞ

Copyright © Liberty

21.12.2023

by Liberty Academic Publishers

New York, USA

ALL RIGHTS RESERVED NO PART OF THIS BOOK MAY BE REPRODUCED IN ANY FORM, BY PHOTOCOPYING OR BY ANY ELECTRONIC OR MECHANICAL MEANS, INCLUDING INFORMATION STORAGE OR RETRIEVAL SYSTEMS, WITHOUT PERMISSION IN WRITING FROM BOTH THE COPYRIGHT OWNER AND THE PUBLISHER OF THIS BOOK.

© Liberty Academic Publishers 2023

The digital PDF version of this title is available Open Access and distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits adaptation, alteration, reproduction and distribution for noncommercial use, without further permission provided the original work is attributed. The derivative works do not need to be licensed on the same terms.

ISBN: 978-1-955094-74-0

CONFERENCE ID

**INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND
APPLICATIONS**

DATE-PLACE

December 01-02, 2023 / Sivas, Türkiye

EDITORS

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. Salih Cem İNAN

Assoc. Prof. Dr. Sayiter YILDIZ

Assoc. Prof. Dr. Ebru YABAŞ

EVALUATION PROCESS

All applications have undergone a double-blind peer review process

TOTAL NUMBER OF PAPERS: 176

THE NUMBER OF PAPERS FROM TÜRKİYE: 83

OTHER COUNTRIES: 93

PARTICIPANT COUNTRIES (17):

**Türkiye, Algeria, India, Morocco, Georgia, Pakistan, Chile, Iran,
France, Iraq, Nigeria, Russia, Poland, Tunisia, Slovenia, Kuwait,
United Arab Emirates.**

CONGRESS HONORARY CHAIR

Prof. Dr. Alim YILDIZ - Rector of Sivas Cumhuriyet University

CONGRESS CHAIR

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR - Sivas Cumhuriyet University

Organizing Committee

Prof. Dr. Salim Cem İNAN - Sivas Cumhuriyet University

Assoc. Prof. Dr. Sayiter YILDIZ - Sivas Cumhuriyet University

Assoc. Prof. Dr. Ebru YABAŞ - Sivas Cumhuriyet University

Dr. Nurlan AKHMETOV - Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University

Scientific Committee

Prof. Dr. Ahmet Fertelli - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Ayten ATEŞ- Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Ayhan ELMALI - Ankara University

Prof. Dr. A. Sinan ÖZKAN - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Bayram Şahin - İstanbul Teknik University

Prof. Dr. Bilge Demir - Karabük University

Prof. Dr. Ebru Şenadım Tüzemen - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Fazlı SÖZMEN - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Fatih UNGAN - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Fuat ÖZYONAR - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Gamze ERDOĞDU - İnönü University

Prof. Dr. Hasan Akyıldız - Konya Teknik University

Prof. Dr. Levent Cenk Kumruoğlu - İskenderun Teknik University

Prof. Dr. Mahir KORKMAZ - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBEBİ - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR - Sakarya University

Prof. Dr. Muhammed Aasim - Sivas University of Science and Technology

Prof. Dr. Musa ŞAHİN - İstanbul University

Prof. Dr. Mustafa TÜZEN - Tokat Gaziosmanpaşa University

Prof. Dr. Nevcihan Gürsoy - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Recai Kuş - Selçuk University

Prof. Dr. Recep Çalın - Kırıkkale University

Prof. Dr. Tanju Teker - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Turhan Kurşun - Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Tayfur Öztürk - Middle East Technical University

Prof. Dr. Tuncay BAYRAM - Karadeniz Teknik University

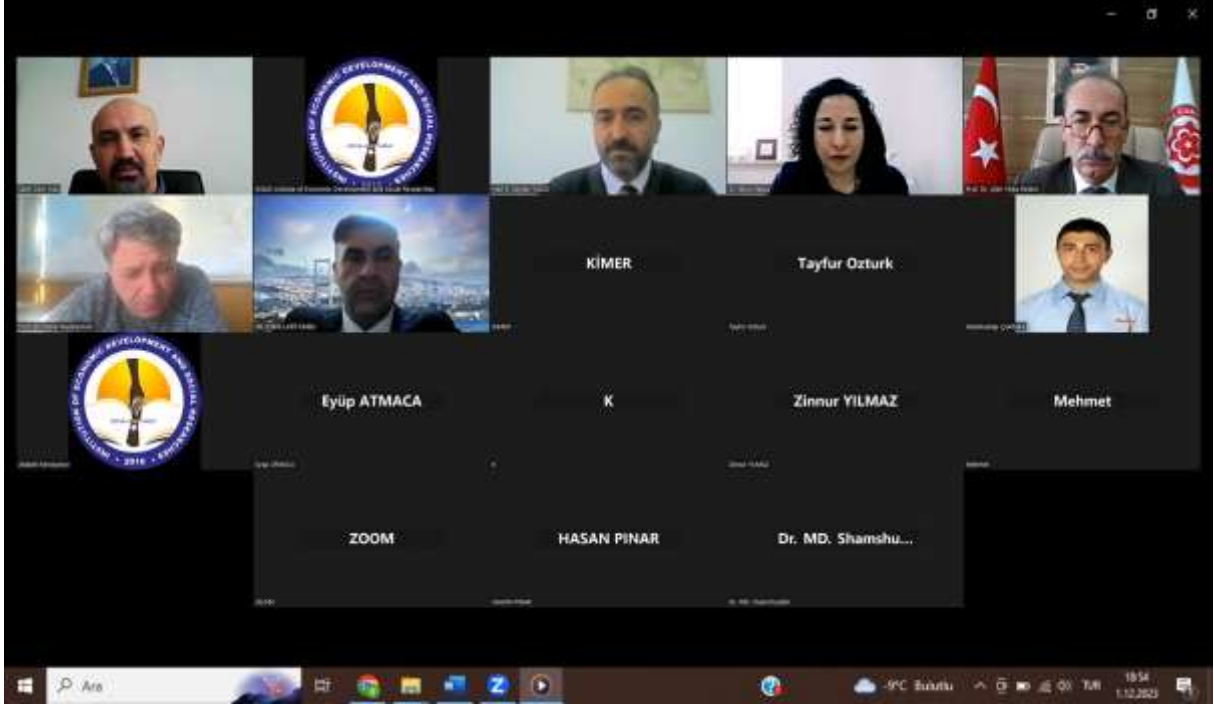
Prof. Dr. Yasemin KÜÇÜK - Akdeniz University

Prof. Dr. Yusuf Kaynak - Marmara University

Prof. Dr. Yüksel Palacı - Yıldız Technical University

Prof. Dr. Ülkü SAYIN - Selçuk University
Assoc. Prof. Dr. Ahmet AYGÜN - Bursa Teknik University
Assoc. Prof. Dr. Ahmet KARATAY - Ankara University
Assoc. Prof. Dr. Ali Özer - University of Illinois at Urbana-Champaign
Assoc. Prof. Dr. Anna Kopiczko - Józef Piłsudski University, Poland
Assoc. Prof. Dr. Aysuhan OZANSOY - Ankara University
Assoc. Prof. Dr. Can Bülent KARAKUŞ - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Doğan Engin Alnak - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Esra Uçar Sözmen - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Faheem Baloch - Sivas University of Science and Technology
Assoc. Prof. Dr. Gökhan KOÇAK - Erciyes University
Assoc. Prof. Dr. Hamdi MIHÇIOKUR - Erciyes University
Assoc. Prof. Dr. Hidayet Takçı- Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. İlkey Demir - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Kemal Adem - Sivas University of Science and Technology
Assoc. Prof. Dr. Mahir BUDAK - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Murat BOSTANCIOĞLU - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Nazım Babacan - Sivas University of Science and Technology
Assoc. Prof. Dr. Okan Ünal - Karabuk University
Assoc. Prof. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK - Niğde Ömer Halisdemir University
Assoc. Prof. Dr. Rukiye Karakış - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Sabit Horoz - Sivas University of Science and Technology
Assoc. Prof. Dr. Salih Özbay - Sivas University of Science and Technology
Assoc. Prof. Dr. Savaş KAYA - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Serdar Koçkanat - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Serdar Mercan - Sivas Cumhuriyet University
Assoc. Prof. Dr. Songül EĞLENCE - İstanbul University
Assoc. Prof. Dr. Şükrü Taner AZGIN - Erciyes University
Assoc. Prof. Dr. Vesna Karapetkovska - Hristova- University "St. Kliment Ohridski", N. Macedonia
Asst. Prof. Dr. Cem Ertek - - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Ferhat Koca - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Hacı Ali Ertaş - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Kerim Emre Öksüz - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Kholoud Elmabruk - Sivas University of Science and Technology
Asst. Prof. Dr. Kürşad Oğuz Oskay - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Memduha ERGÜT - Sivas University of Science and Technology
Asst. Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Özlem Polat - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Said Eray - Sivas University of Science and Technology
Asst. Prof. Dr. Şeyda Berk - Sivas Cumhuriyet University
Asst. Prof. Dr. Yener ÜNAL - Sivas Cumhuriyet University
Lect. Dr. Dilara Ülger ÖZBEK - Sivas Cumhuriyet University
Lect. Dr. Halil İbrahim ÇETİNTAŞ - Sivas Cumhuriyet University
Dr. Abdul Ghaffar -GC University Lahore, Pakistan
Dr. Ledia Sula - Logos University, Albania
Dr. Naoual MAMDOUH - Hassanı University, Morocco
Burak Sinan Şenaslan - TEMİZER KOZMETİK
Elif Ecer - DERMOKİL
Fatih Özaydın - ESTAŞ Ar-Ge Müdürü
Mustafa Çetin - ESTAŞ Moment

PHOTO GALLERY



 **GEORGIAN TECHNICAL UNIVERSITY**
GTU SCIENTIA POTENTIA EST

Road Infrastructure for Tourism Improvement for the Kazbegi Region in Georgia

Speaker: PETRE NADIRASHVILI, Professor, Georgian Technical University, Faculty of Civil Engineering, Road Department.


**INTERNATIONAL CONGRESS ON
ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS**
DECEMBER 01-02, 2023 / SIVAS, TÜRKİYE

Science Georgia 

Windows taskbar: Ara, USD/TRY +543.00, 18:15, 1.12.2023

 **MARMARA UNIVERSITY** 

Post-processing Applications in Additive Manufacturing

Yusuf KAYNAK, Prof. Dr.
Advanced Manufacturing Technologies Laboratory, Department of Mechanical Engineering,
Technology Faculty, Marmara University, İstanbul, TÜRKİYE

International Congress on Advanced Research and Application
01-02 December 2023, Sivas, Türkiye

Windows taskbar: Ara, USD/TRY +543.00, 18:36, 1.12.2023

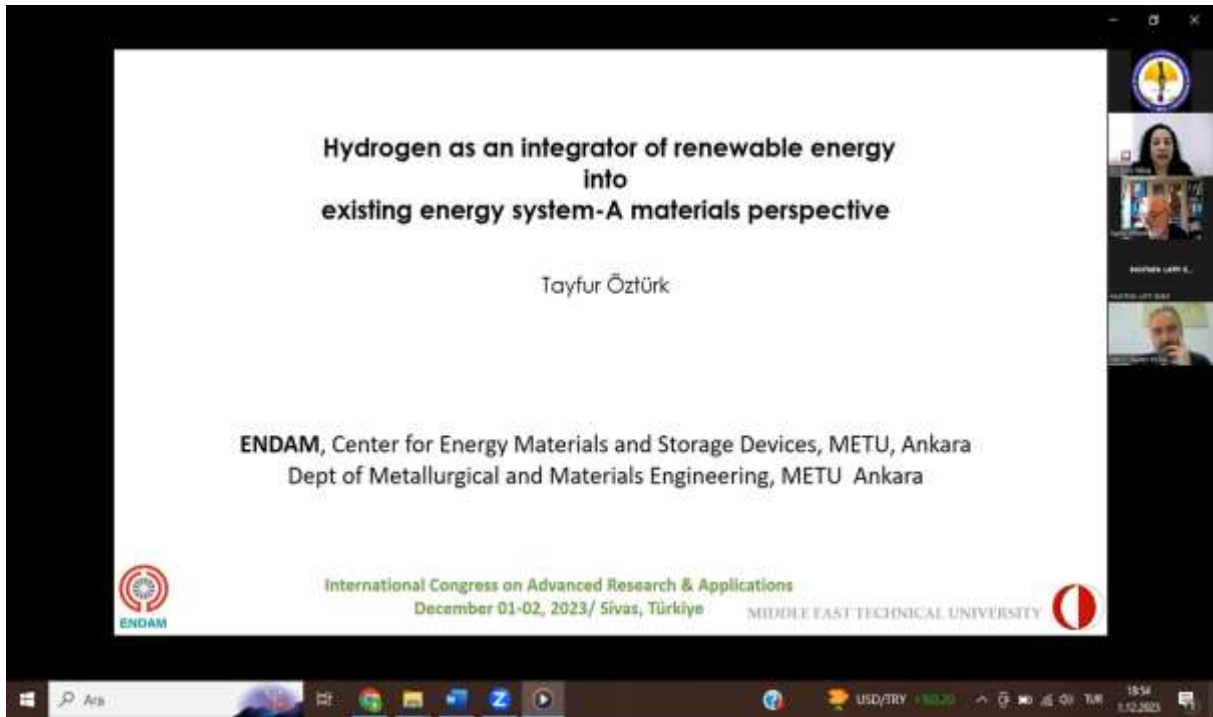
**Hydrogen as an integrator of renewable energy
into
existing energy system-A materials perspective**

Tayfur Öztürk

**ENDAM, Center for Energy Materials and Storage Devices, METU, Ankara
Dept of Metallurgical and Materials Engineering, METU Ankara**

International Congress on Advanced Research & Applications
December 01-02, 2023/ Sivas, Türkiye

MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY



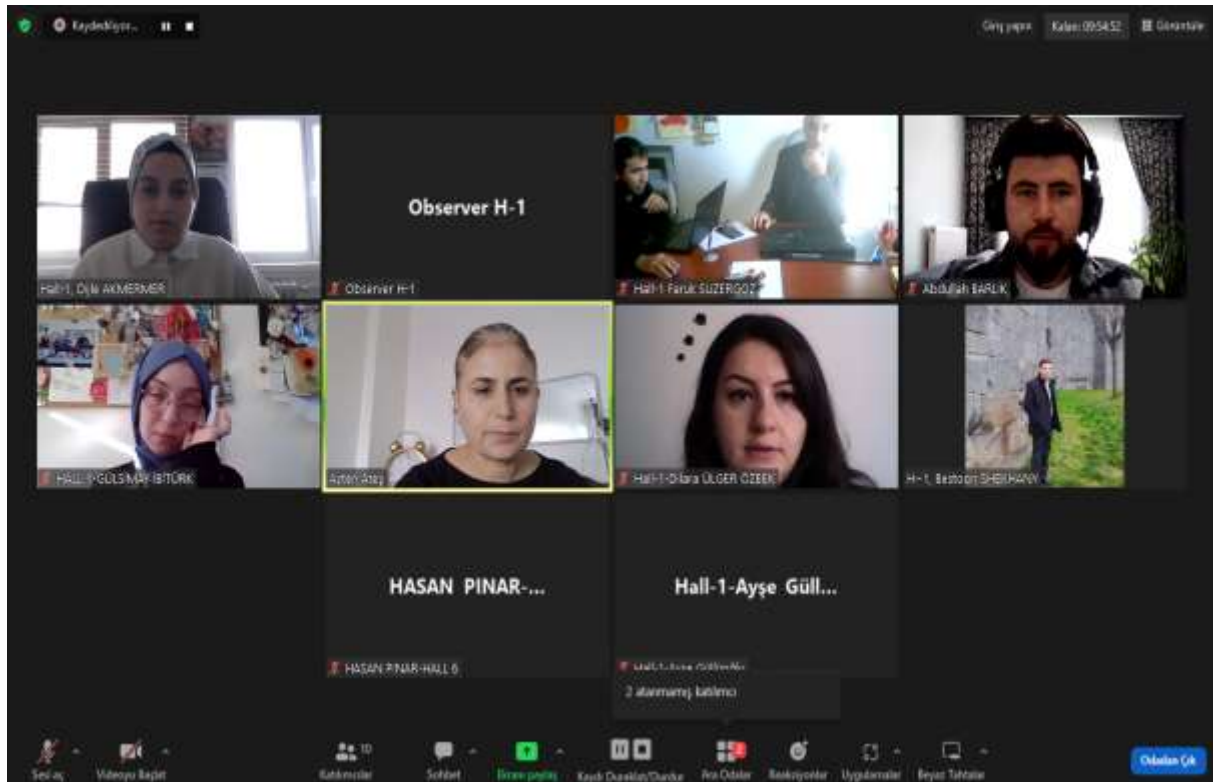
Görüşme: Kapan: 09:54:52

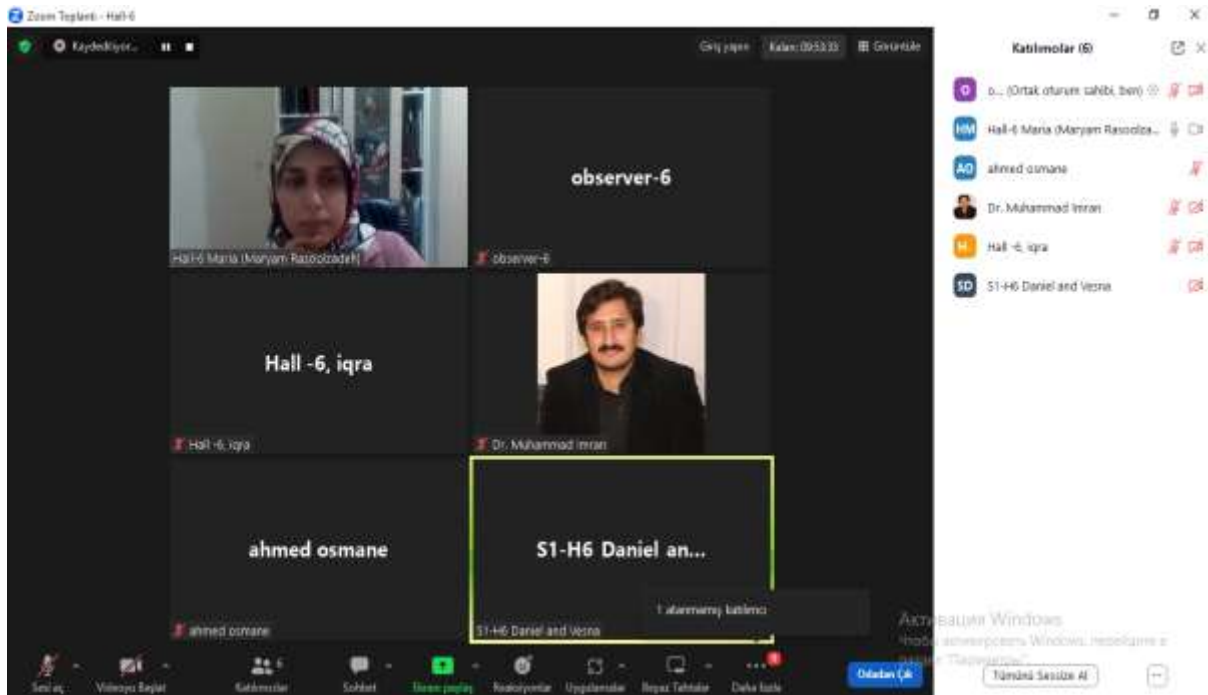
Observer H-1

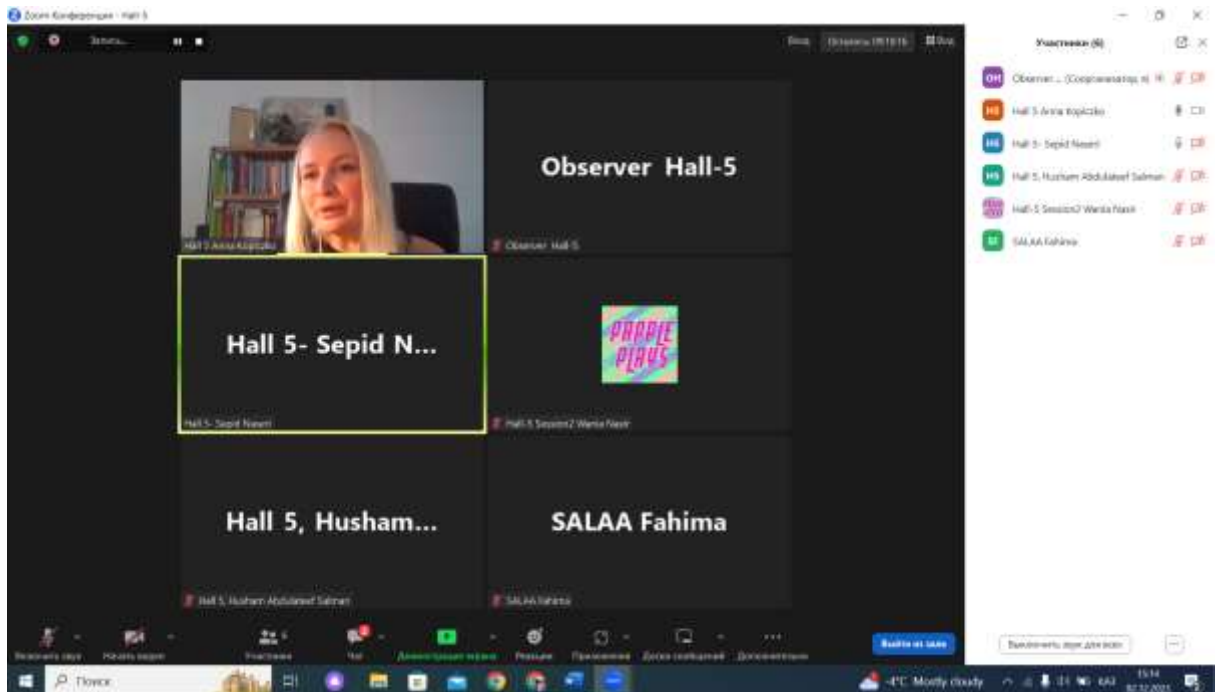
HASAN PINAR...

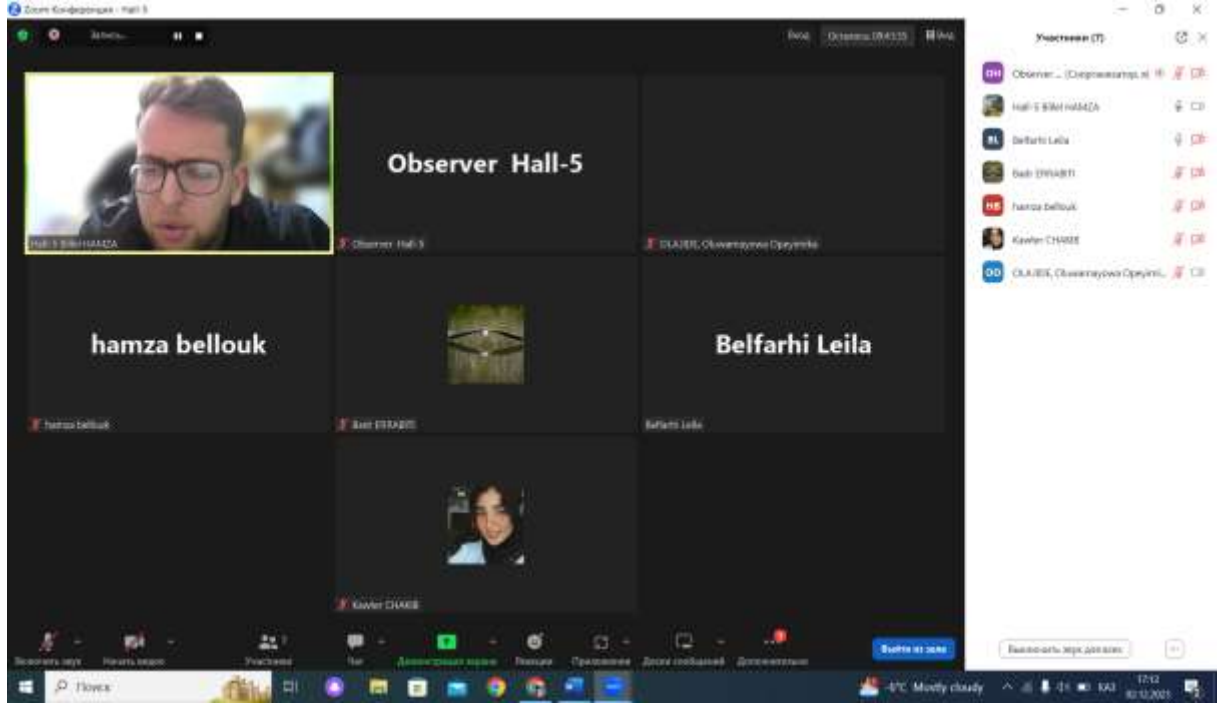
Hall-1-Ayşe Güll...

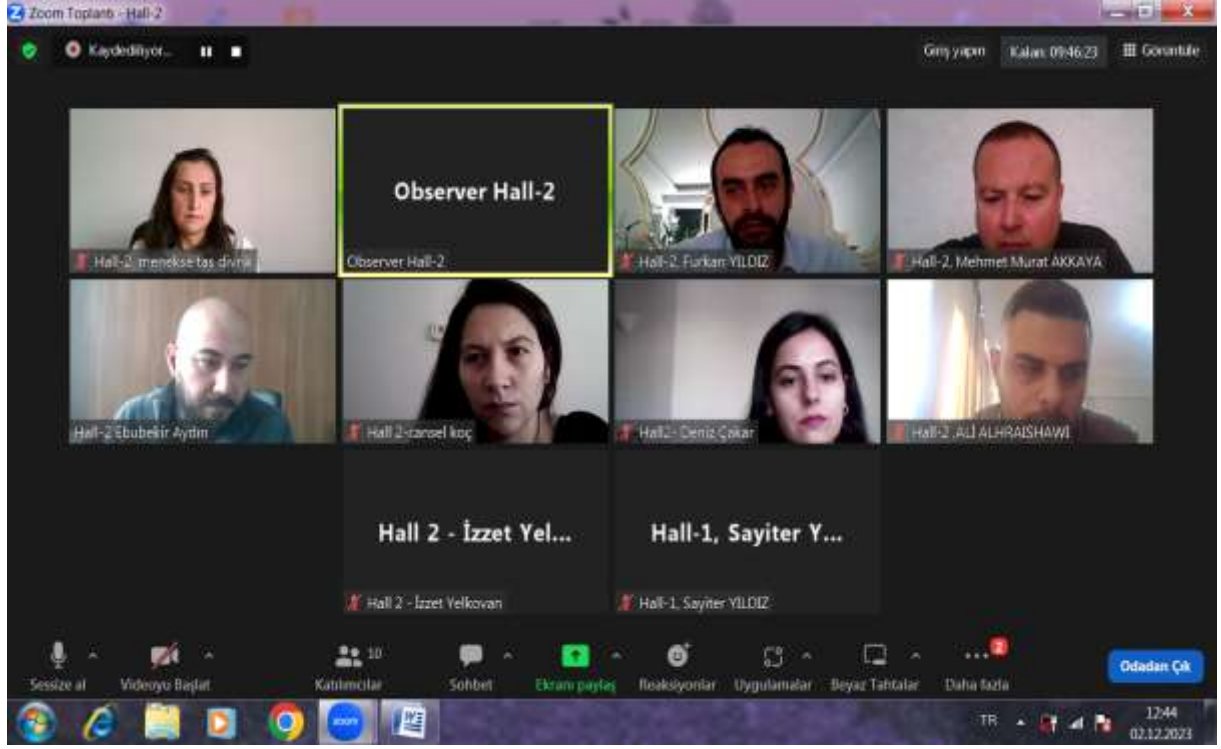
2 katılımcı katılıyor













INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

December 01-02, 2023 / Sivas, Türkiye

CONGRESS PROGRAM



Meeting ID: 862 1528 3413

Passcode: 010101

Join Zoom Meeting

<https://us02web.zoom.us/j/86215283413?pwd=dDJHV091N2h6bnNEWFZQZFZ1NkRRQT09>

PARTICIPANT COUNTRIES (17):

Türkiye, Algeria, India, Morocco, Georgia, Pakistan, Chile, Iran, France, Iraq, Nigeria, Russia, Poland, Tunisia, Slovenia, Kuwait, United Arab Emirates.

Önemli, Dikkatle Okuyunuz Lütfen

- ❖ Kongremizde Yazım Kurallarına uygun gönderilmiş ve bilim kurulundan geçen bildirimler için online (video konferans sistemi üzerinden) sunum imkanı sağlanmıştır.
- ❖ Online sunum yapabilmek için <https://zoom.us/join> sitesi üzerinden giriş yaparak “Meeting ID or Personal Link Name” yerine ID numarasını girerek oturuma katılabilirsiniz.
- ❖ Zoom uygulaması ücretsizdir ve hesap oluşturmaya gerek yoktur.
- ❖ Zoom uygulaması kaydolmadan kullanılabilir.
- ❖ Uygulama tablet, telefon ve PC’lerde çalışıyor.
- ❖ Her oturumdaki sunucular, sunum saatinden 5 dk öncesinde oturuma bağlanmış olmaları gerekmektedir.
- ❖ Tüm kongre katılımcıları canlı bağlanarak tüm oturumları dinleyebilir.
- ❖ Moderatör – oturumdaki sunum ve bilimsel tartışma (soru-cevap) kısmından sorumludur.

Dikkat Edilmesi Gerekenler- TEKNİK BİLGİLER

- ◆ Bilgisayarınızda mikrofon olduğuna ve çalıştığına emin olun.
- ◆ Zoom'da ekran paylaşma özelliğine kullanabilmelisiniz.
- ◆ Kabul edilen bildiri sahiplerinin mail adreslerine Zoom uygulamasında oluşturduğumuz oturuma ait ID numarası gönderilecektir.
- ◆ Katılım belgeleri kongre sonunda tarafınıza pdf olarak gönderilecektir
- ◆ Kongre programında yer ve saat değişikliği gibi talepler dikkate alınmayacaktır

IMPORTANT, PLEASE READ CAREFULLY

- ❖ To be able to attend a meeting online, login via <https://zoom.us/join> site, enter ID “Meeting ID or Personal Link Name” and solidify the session.
- ❖ The Zoom application is free and no need to create an account.
- ❖ The Zoom application can be used without registration.
- ❖ The application works on tablets, phones and PCs.
- ❖ The participant must be connected to the session 5 minutes before the presentation time.
- ❖ All congress participants can connect live and listen to all sessions.
- ❖ Moderator is responsible for the presentation and scientific discussion (question-answer) section of the session.

Points to Take into Consideration - TECHNICAL INFORMATION

- ◆ Make sure your computer has a microphone and is working.
- ◆ You should be able to use screen sharing feature in Zoom.
- ◆ Attendance certificates will be sent to you as pdf at the end of the congress.
- ◆ Requests such as change of place and time will not be taken into consideration in the congress program.

Before you login to Zoom please indicate your name_surname and HALL number:

exp. Hall-1, Seda BEYAZ

OPENING CEREMONY

01.12.2023

ANKARA LOCAL TIME

10:00 – 10:30

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Sivas Cumhuriyet University

CONGRESS CHAIR

Dr. Mustafa Latif EMEK

President of IKSAD Institute

Prof. Dr. Alim YILDIZ

Rector of Sivas Cumhuriyet University

CONGRESS HONORARY CHAIR

KEYNOTE SPEECHES

01.12.2023

ANKARA LOCAL TIME

10:30 – 12:00

Prof. Dr. Tayfur Öztürk

Middle East Technical University, Türkiye

“Hydrogen as an integrator of renewable energy into existing energy system-A materials perspective”

Prof. Dr. Petre Nadirashvili

Georgian Technical University, Georgia

“Road Infrastructure for Tourism Improvement for the Kazbegi Region in Georgia”

Prof. Dr. Yusuf Kaynak

Marmara University, Türkiye

“Eklemeli İmalatta Ardıl İşlem Uygulamaları”

Session-1, Hall-1

01.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Ayten Ateş

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
INVESTIGATION OF SACULAR OTOLITH MASS ASYMMETRY IN <i>SPICARA FLEXUOSUM</i> COLLECTED FROM MEDITERRANEAN SEA (TÜRKİYE)	Semra SAYGIN Dijle AKMERMER	Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
SPATIAL VARIATIONS IN OTOLITH MASS ASYMMETRY OF <i>SPICARA SMARIS</i> (LINNAEUS, 1758) SAMPLED FROM THE BLACK AND AEGEAN SEAS	Gülsimay İBİTÜRK Melek ÖZPİÇAK	Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
EVALUATION OF THE EFFECTS OF DC POWER INCREASE AND LOSSES IN SOLAR POWER PLANTS	Abdullah BARLIK Özlem ONAY	Eskişehir Teknik University, Eskişehir, Türkiye
IDENTIFICATION OF KEY GENES IN COLORECTAL CANCER BASED ON INTEGRATED BIOINFORMATICS ANALYSIS	Esen ÇAKMAK	KSU, SHMYO, Kahramanmaraş, Türkiye
SPECTROSCOPIC TRACE ELEMENT ANALYSIS IN BIOLOGICAL SAMPLES	Dilara ÜLGER ÖZBEK	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
ELEMENTAL CHARECTERISATION OF THE MEDICINAL PLANT <i>ALCHEMILLA MOLLIS</i>	Dilara ÜLGER ÖZBEK	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
OPTIMIZING THE PRODUCTION OF <i>BRUCELLA ABORTUS</i> S-19 BACTERIA IN STEEL BIOREACTOR USING DIFFERENT CULTURE MEDIA	İbrahim Yaşar Bestoon SHEKHANY Ayşe GÜLLÜOĞLU Faruk SÜZERGÖZ	Harran University, Şanlıurfa, Turkey. Erbil Polytechnic University, Erbil, Iraq
PRODUCTION OF BIOCHAR AND APPLICATIONS FOR SUPERCAPACITORS FROM VARIOUS PLANT SOURCES	Ayten ATEŞ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-2

01.12.2023

Moderator: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Hanifi DOĞRU

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
A STUDY ON THE PREPARATION OF WOODEN SLEEPERS FOR SERVICE	Mustafa DURSUNLAR Musa YILMAZ	Yozgat Bozok University, Yozgat, Türkiye
STEEL INDUSTRY PLANT LOCATION SELECTION WITH ANALYTIC HIERARCHY PROCESS (AHP) METHOD	Yasin KAYMAZ Gencay SARIŞIK	Harran University, Şanlıurfa, Türkiye
INVESTIGATION OF THE DAMAGE RESISTANCE OF LAMINATED COMPOSITES UNDER THE EXPLOSION	Mehmet Hanifi DOĞRU Fatih DEMİR Eyüp YETER	Gaziantep University, Gaziantep, Türkiye Erciyes University, Kayseri, Türkiye
LOW COST GRAPHITE AND CELLULOSE ACETATE COMPOSITE ANTISTATIC FILMS	Gülşen TAŞKIN Tuğba TABANLIGİL CALAM Türkan Şevval ÇOŞKUNER	Gazi University, Ankara, Türkiye
PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR THE DETERMINATION OF LEAD (II) IN TAP WATER	Tuğba TABANLIGİL CALAM Gülşen TAŞKIN Özge BEKTAŞ	Gazi University, Ankara, Türkiye
ESTAŞ DOMESTIC AND NATIONAL NITRILE GLOVE PRODUCTION	Rahmi CANPOLAT Fatih ÖZAYDIN Esin AZGIN Bayram Can ATCIYURT Mehmet ŞİMŞİR Osman MAVUŞ Ebru YABAŞ	ESTAŞ Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

**All participants must join the conference 10 minutes before the session time.
Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.
Kindly keep your cameras on till the end of the session.**

Session-1, Hall-3

01.12.2023

Moderator: Assoc. Prof. Dr. Meryem GÖKSEL SARAÇ

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
INVESTIGATING PRODUCT QUALITY IN POTATO CRISPING VIA HEAT TRANSFER	Oznur OZTUNA TANER	Aksaray University, Aksaray, Turkey
EFFECT OF TIMOL ON THE DEVELOPMENT OF AYRAN STARTERS	Fidan KILIÇ Özlem Pelin CAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
NON-THERMAL PRESERVATION METHODS FOR MEAT AND PRODUCTS: PULSED LIGHT APPLICATIONS	Fidan KILIÇ Özlem Pelin CAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
USE POSSIBILITIES OF DIFFERENT CEREAL FLOURS IN VEGAN MEATBALL PRODUCTION	Meryem GÖKSEL SARAÇ Tuğba DEDEBAŞ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye Afyon Kocatepe University, Türkiye
EVALUATION OF COLD PRESS OIL WASTES	Tuğba DEDEBAŞ Meryem GÖKSEL SARAÇ	Afyon Kocatepe University, Türkiye Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-4

01.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
INVESTIGATION OF SHORT-RANGE ORDER IN Fe-Cr ALLOY BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION USING THE VORONOI POLYHEDRON METHOD	Fatih Ahmet ÇELİK	Bitlis Eren University, Bitlis, Türkiye
INVESTIGATION OF LARGE EXTRA DIMENSIONS IN THE MUON COLLIDER	Salih Cem İNAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye.
PROBING THE SCALAR UNPARTICLES THROUGH THE PHOTON-PHOTON INTERACTION AT CLIC	Salih Cem İNAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye.
EXAMINATION OF ENERGY BAND GAPS OF GeO _x FILMS PRODUCED AT DIFFERENT OXYGEN FLOW RATES AND DIFFERENT ANNEALING TEMPERATURES USING THE KUBELKA MUNK METHOD	Şahide Gülizar KIZIL Ayfer ÖZDEMİR Ebru ŞENADIM TÜZEMEN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
DETERMINING DIODE PARAMETERS OF LASER PATTERNED DIODE WITH OXIDE LAYER	Makbule Burcu BALI Elanur DİKİÇİOĞLU Semran SAĞLAM Elif ORHAN	Gazi University, Ankara, Türkiye Yüksek İhtisas University, Ankara, Türkiye.
PATHOLOGICAL EXAMINATIONS IN BROILER BRAINS TO WHICH METHOMYL AND <i>SILYBUM MARIANUM</i> ARE ADDED TO THEIR FEED	Bahadır KILINÇ Ertan ORUÇ	Veteriner Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Ankara Selçuk University, Konya, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-5

01.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Yahya Kemal TÜR

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
DENSIFICATION AND FRACTURE STRENGTH PROPERTIES OF Al ₂ O ₃ BASED ZrO ₂ and Sm ₂ O ₃ CONTAINING SANDWICH CERAMIC COMPOSITES	Tuğba ŞANLI Betül KAFKASLIOĞLU YILDIZ Elif İŞİK Yahya Kemal TÜR	Sivas Bilim ve Teknoloji University, Sivas, Türkiye Gebze Teknik University, Kocaeli, Türkiye
EVALUATION OF NITRATE HEAVY METALS POLLUTANTS REMOVAL RATE FROM ZARJOUR RIVER (IRAN) USING A WETLAND HYBRID SYSTEM	Maryam Varavipour	University of Tehran, Tehran, Iran
EVALUATION OF PHYTOREMEDIATION POTENTIAL AND YIELD OF HELIANTHUS ANNUUS UNDER SEWAGE SLUDGE APPLICATION	Elham Mohammadian, Maryam Varavipour	University of Tehran, Tehran, Iran
USING BIOCHARS MODIFIED WITH THIOUREA TO REDUCE THE IMPACT OF HARMFUL METAL POLLUTION AND ENHANCE THE GROWTH OF MUSTARD PLANTS (BRASSICA CAMPESTRIS) IN SOILS AFFECTED BY CONTAMINATION	Maria Taj	Jinnah University for Women
ASSESSMENT OF INDOOR MICROFLORA OF CARS	Vardhana Janakiraman, Thenmozhi Mani, N K Udaya Prakash	Vels Institute of Science Technology and Advanced Studies, Tamilnadu , India
FINITE ELEMENT ANALYSIS OF THE LIMB/SOCKET INTERFACE IN TRANSFEMORAL AMPUTEES	Mohammed El Sallah Zagane, Abdelmadjid Moulgada, A Sahli, Benkouachi Narimen	Université de Tiaret, Algeria Université de Sidi Bel Abbes, Algeria
3D-QSAR, ADME-TOX IN SILICO PREDICTION AND MOLECULAR DOCKING STUDIES FOR MODELING THE ANALGESIC ACTIVITY AGAINST NEUROPATHIC PAIN OF NOVEL NR2B-SELECTIVE NMDA RECEPTOR ANTAGONISTS	Mohamed El fadili, Mohammed Er-rajy, Hamada Imtara, Mohammed Kara, Sara Zarougui, Najla Altwaijry, Omkulthom M. Al kamaly, Aisha Al Sfouk and Menana Elhallaoui	Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco
ENERGY AND EXERGY ANALYSIS OF PHOTOVOLTAIC THERMAL SYSTEM (PV/T) ADDED TO ROOFS OF RESIDENCES	Okan KON İsmail CANER	Balıkesir University, Balıkesir, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-6

01.12.2023

Moderator: Dr. Vesna Karapetkovska - Hristova

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
OVERVIEW OF CATTLE FARMING DYNAMICS AND BEEF PRODUCTION IN N. MACEDONIA	Daniel Simakoski	University "St. Kliment Ohridski", Faculty of Biotechnical Sciences - Bitola
OVERVIEW OF CATTLE FARMING DYNAMICS AND BEEF PRODUCTION IN N. MACEDONIA	Vesna Karapetkovska - Hristova	University "St. Kliment Ohridski", Faculty of Biotechnical Sciences - Bitola
INFLUENCE OF ROOTSTOCK ON THE BIOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF APPLES (MALUS DOMESTICA L.)	Hassane Boudad, Atman Adiba, Anas Hamdani, Abdelfattah Goubi, Mentag Rachid, El Fazazi Kaoutar, Abdelmajid Haddioui, Jamal Charafi	National Intitute of Agricultural Research, Morocco University of Sultan Moulay Slimane, BP 523, Beni Mellal, Morocco
STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF EXOPOLYSACCHARIDE FROM LEUCONOSTOC SPP AND ITS ANTI-ADHESIVE ACTIVITY ON AISI 316L	Mariem Zanzan, Youssef Ezzaky, Fatima Hamadi, Fouad Achemchem	Ibn Zohr University, Agadir, Morocco.
INTEGRATED APPROACH TO BAUCHEMIE AS A WAY TO HEALTHY BUILDINGS	Maryam Rasoolzadeh, Mohammadjavad Mahdavinejad	Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
LEAF STRUCTURAL AND FUNCTIONAL MODIFICATION OF IPOMOEA CARNEA JACQ. AN INVASIVE PLANT SPECIES, UNDER DIVERSE SALINITY GRADIENT	Syeda Sabika Zahra Naqvi, Syed Mohsan Raza Shah, Laiba Hameed, Aiza Hanif, Amjad Hussain, Muhammad Imran Rafique, Muhammad Farooq, Iqra	University of Education, Lahore, Pakistan
INTEGRATION OF BACILLUS CEREUS AND COMPOST TYPES TO MODULATE THE SALINITY EFFECT ON THE GROWTH OF CUCUMBER (CUCUMIS SATIVA L.)	Iqra, Sammina MAHMOOD	University of Education, Lahore
STUDY THE EFFICIENCY OF THE NATUREL LAGOONS FOR TREATED WASTEWATER DURING SEASON PERIOD IN ARID CLIMATE (MOROCCO)	Ahmed Osmane, Khadija Zidan, Rabia Benaddi, Laila Mandi, Moustapha Belmouden	Laboratoire de chimie Organique et Chimie Physique (Chimie Fondamentale et appliquée), Morocco Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-7

01.12.2023

Moderator: Sirhajwan Idek

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 14:00 – 16:00

Title	Author(s)	Affiliation
UTILIZATION OF LYSOZYME AS A FOOD ADDITIVE IN THE FOOD INDUSTRY	K.R.Padma K.R.Don	Sri Padmavati Mahila Visvavidyalayam (Women's University), Tirupati, AP. Bharath Institute of Higher Education and Research (BIHER) Bharath University, Chennai, Tamil Nadu, India
ALGAL OIL IMPORTANCE AND APPLICATIONS	Dr. Muhammad Imran	Government College University, Faisalabad, Pakistan
EASY GO DAB: A MAKEUP BRUSH POWERED BY ELECTRIC	Laetitia Anwen, Dielaila Ellysa	Keningau Vocational College, Cosmetology Department, Keningau, Sabah
DETECTION OF LUMPY SKIN DISEASE VIRUS IN BOVINE MILK, MEAT AND LIVER SAMPLES AND DETERMINATION OF THEIR SAFETY AND QUALITY	Iqra Saddique, Ali Ikram	The University of Lahore, Pakistan
EVALUATION OF THE IN VITRO ANTIFUNGAL ACTIVITY OF ESSENTIAL OILS OF ROSMARINUS OFFICINALIS, CITRUS AURANTIUM ET ORIGANUM MAJORANA ON THE MYCELIAL GROWTH OF PHYTOPHTORA PALMIVORA ET ALTERNARIA ALTERNATA	El-Hajjaji Chaymae, J.Dehmani, S.Msairi	National Agency for Medicinal and Aromatic Plants, Taounate, Morocco Ibn Tofail University, Kenitra, Morocco
TEMPERATURE EFFECTS ON THE CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN CRUDE OIL MEDIUM BY METHANOLIC EXTRACT OF PERSEA AMERICANA (AVOCADO TREE)	Wilson, Emmanuel Okon	Akwa Ibom State Polytechnic
EXAMINATION OF ESSENTIAL OILS EXTRACTED FROM PITURANTHOS AROMATIC PLANTS AND THEIR BIOACTIVE POTENTIAL	FRIH Bariza Mekhadmi Nourelhouda Melik Randa	Echahid Hamma lakhder University, Algeria. National Institute of Agronomic Research of Algeria, Algeria
BIOCHEMICAL VARIABILITY IN APPLES (MALUS DOMESTICA L.): JOINT IMPACT OF ROOTSTOCK AND VARIETY IN APPLE CULTURES	Hassane Boudad, Atman Adiba, Sara Najjari, Abdelfattah Goubi, Mentag Rachid, El Fazazi Kaoutar, Abdelmajid Haddioui, Jamal Charafi	National Intitute of Agricultural Research, Morocco University of Sultan Moulay Slimane, Morocco Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Morocco
USE OF PHOSPHOGYPSUM IN AGRICULTURE AS AN AMENDMENT FOR DEGRADED SOILS AND AS FERTILIZER	M Barka Outbakat, Redouane Choukr-Allah, Moussa Bouray, Mohamed EL Gharous, Khalil EL Mejahed	Mohammed VI Polytechnic University, Benguerir, Morocco
PHOTOSYNTHETIC TRAITS OF RICE LANDRACES (ORYZA SATIVA L.) UNDER DROUGHT TOLERANCE	S.JeevaPriya, S.Vincent	Tamil Nadu Agricultural University, India
REDUCING THE CARBON FOOTPRINT IN AGRICULTURAL CROPS THROUGH THE USE OF SMART NITROGEN	Toader George, Ilie Leonard	Usamv Bucharest Aectra Agrochemicals Srl

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-1

02.12.2023

Moderator: Assoc. Prof. Dr. Fevzi Çakmak BOLAT

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 10:00 – 12:00

Title	Author(s)	Affiliation
INTEGRATION OF SPECTROSCOPIC DATA AND MACHINE LEARNING MODELS FOR RAPID CLASSIFICATION OF DAIRY PRODUCTS	Yeliz DURGUN Mahmut DURGUN	Tokat Gaziosmanpaşa University, Türkiye
NUMERICAL ANALYSIS OF SANDWICH STRUCTURES CONTAINING DIFFERENT TYPES OF AUXETIC CORE STRUCTURES	Fevzi Çakmak BOLAT	Kocaeli University, Kocaeli Turkey
PIEZOELECTRIC BASED ENERGY HARVESTING MODELING AND SIMULATION IN MATLAB/SIMULINK	Bartu Türkcan ÇETİN Fevzi Çakmak BOLAT	Kocaeli University, Kocaeli Turkey
DEVELOPMENT OF ELECTRONIC LEGAL INFORMATION MANAGEMENT SYSTEM DESIGN WITH MULTIPLE REGISTERED ELECTRONIC MAIL (REM) MODELS	Ahmet Gürkan YÜKSEK Mesut AĞKUŞ Ahmet Utku ELİK	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye Detaysoft
AN INNOVATIVE APPROACH TO IMPROVE THE GUIDANCE TRACKING METHODS OF AUTOMATED GUIDED VEHICLE (AGV) SYSTEMS WITH EXPERT SYSTEM APPROACHES	Ahmet Gürkan YÜKSEK Ahmet Utku ELİK Mesut AĞKUŞ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye Detaysoft
SPECTRE! ANALYSIS OF ATTACKS AND DEFENSE MECHANISMS AGAINST TO SPECTRE	Hatice AKTAŞ AYDIN Gülay YALÇIN ALKAN	Sivas Bilim ve Teknoloji University, Sivas, Türkiye Abdullah Gül University, Kayseri, Türkiye
DESIGN OF ZONGULDAK BULENT ECEVIT UNIVERSITY FARABI CAMPUS INFORMATION SYSTEM AND SERVICE ON OPEN SOURCE WEB PLATFORM	Neslihan Zeynep KARABACAĞLU Aycan Murat MARANGOZ	Zonguldak Bülent Ecevit University, Zonguldak, Türkiye
WATER ABSORPTION MODELLING OF CERAMIC BODY USING GENETIC PROGRAMMING	Sencer SARI Ahmet CİHAN	Tbilisi State Academy of Art, Tbilisi, Georgia Düzce University, Düzce, Türkiye
DEVELOPMENT OF A REHABILITATION PROTOTYPE WITH COMPUTER AIDED AND SPATIAL ORIENTED VIRTUAL REALITY IN THE TREATMENT OF BALANCE LOSS OCCURRING DUE TO VESTIBULAR SYSTEM PROBLEMS IN HEARING IMPAIRED PEOPLE	Dr. Fzt. Seher EROL Umut ALTINKAYNAK	Ankara University, Ankara, Türkiye Gerçek Prosthesis And Orthosis, Ankara, Türkiye
CONTROL SIMULATION OF IRIS VALVE DESIGNED FOR BAGGING SCALES	Mine Şeyma BİLGİÇ Cemil KÖZKURT	YEMTAR MAKİNA San.Tic. A.Ş..Bandırma, Türkiye Bandırma Onyeddi Eylül University, Bandırma, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-2

02.12.2023

Moderator: Assoc. Prof. Dr. Gamze Bilgen

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 10:00 – 12:00

Title	Author(s)	Affiliation
INVESTIGATION OF LEONARDITE USAGE POTENTIAL IN STABILIZATION OF WEAK SOILS	Selman Kahraman İnan Keskin Amir Hosein Vakili Amir Hosein Vakili Ayhan Kocaman Nurullah Tatar	Karabük University, Karabük, Türkiye Zand Institute Of Higher Education, Shiraz, Iran
EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE USABILITY OF RECYCLING WASTE FLY ASH IN SOIL IMPROVEMENT	Nurullah Tatar Selman Kahraman İnan Keskin	Karabük University, Karabük, Türkiye
INVESTIGATIONS ON CONSTRUCTION COST PARAMETER IN DEMOLITION-STRENGTHENING DECISIONS DUE TO INSUFFICIENT EARTHQUAKE PERFORMANCE OF BUILDINGS	Tarhan Tuğşah GÜLERDİ Özlem ÇALIŞKAN Kerem PEKER	Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey Erdemli Proje ve Müşavirlik Ltd. Şti, İstanbul, Türkiye
DETERMINATION OF THE ANCHOR LOCATION USING THE GEOPHYSICAL METHODS	Hande Türkoğlu Gamze Bilgen	Zonguldak Bülent Ecevit University, Türkiye
USE OF GEO-RADAR IN GROUND INVESTIGATIONS FROM A GEOTECHNICAL PERSPECTIVE	Murat Karadeniz Gamze Bilgen	Zonguldak Bülent Ecevit University, Türkiye
A METHODOLOGICAL FRAMEWORK FOR ANALYZING AND VISUALIZING URBAN CHANGE: A CASE STUDY OF MINSK, BELARUS	Fevzi DAŞ	Iğdır University, Türkiye
EVALUATING THE EFFECTS OF TWO EARTHQUAKES IN KAHRAMANMARAS ON BUILDINGS AND ROAD NETWORKS IN IMPACTED CITIES USING OPENSTREETMAP AND OPENAERIALMAP	Fevzi DAŞ	Iğdır University, Türkiye
EVALUATION OF DEEP SEA MINING IN TERMS OF ENVIRONMENT AND DEVELOPING TECHNOLOGY	Güzide KALYONCU ERGÜLER	Kütahya Dumlupınar University, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-3

02.12.2023

Moderator: Dr. Priya J

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 10:00 – 12:00

Title	Author(s)	Affiliation
THE PHILOSOPHY BEHIND AND NEED FOR GREEN BUILDINGS	Dr. Priya J Ms. Jaya Varsha E	CHRIST (Deemed to be University), Bangalore, Karnataka, India
GRANULATED SLAG FROM EL HADJAR AS AN ADDITIVE IN CONCRETE	Abderrahim GUETTECHE, Salah Eddine BENSEBTI, Mohamed Nacer GUETTECHE, Abdelhafid CHABANE	Université Constantine 1, Algérie
THE LINK BETWEEN LITERATURE AND ARCHITECTURE	Ms. Jaya Varsha E Dr. Priya J	CHRIST (Deemed to be University), Bangalore, Karnataka, India
THE URBAN TRANSPORTATION IN ALGERIA: CURRENT SITUATION AND PROSPECTS FOR SUSTAINABLE URBAN DEVELOPMENT, CASE OF ALGIERA	Prof. BAOUNI Tahar Dr. BABA SLIMANE Nour El Houda	High School of Architecture and Urban Planning (EPAU), Algeria
EXTRACTION OF CRYSTALLINE CELLULOSIC FIBERS FROM SOFT RUSH USING ALKALI-PERBORATE PRETREATMENT	Mona Benali, Abdellah Oulmekki, Jamil Toyir	Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Morocco
CHARACTERIZING THE THERMAL QUANTUM CORRELATIONS IN A TWO-SPIN XXX HEISENBERG MODEL IN THE CONTEXT OF HEITLER-LONDON APPROACH	Prof. Youssef Khedif	University Hassan II, P.O. Box 5366, Maarif, Casablanca 20100, Morocco
CONTRIBUTION TO THE ASSESSMENT OF FLOOD CONTROL MEASURES IN AN ANTHROPIZED VALLEY. THE CASE OF THE OURIKA VALLEY (HIGH ATLAS OF MARRAKECH, MOROCCO)	L'Arfouni, Ilham Algouti, Ah Algouti, Ab. Es-sadiq, R. Moujane, S	Cadi Ayyad University, Faculty of Sciences Semlalia, Department of Geology, BP 2390, 40 000, Marrakech, Morocco. Labo2GRNT

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-4

02.12.2023

Moderator: Moses Adeolu AGOI

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 10:00 – 12:00

Title	Author(s)	Affiliation
MODELLING THE PLASTIC VISCOSITY OF WATER BASED MUDS USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORK	Engr. Kawu Yakubu Dr. Okorie E. Agwu Dr. Anietie N. Okon Engr. Dr. Hassan Ismail	Nigerian Building and Road Research, Institute, NBRRI zonal Office, Gombe, Gombe State, Nigeria University of Uyo, Faculty of Engineering, Chemical and Petroleum Engineering Department. Uyo, Akwalbom State, Nigeria Eyestone Investment Limited Lagos, Nigeria
MACHINE LEARNING FOR EARLY GLAUCOMA DETECTION: A COMPARATIVE ANALYSIS OF PREDICTIVE MODELS	Miss. Dipanwita Ghosh	Maulana Abul Kalam Azad University of Technology, India
EMPOWERING EDUCATION IN INDUSTRY 4.0: A CLOUD-BASED APPROACH FOR RURAL AND TRIBAL TRANSFORMATION	Vijay Kumar Pandey , Dr. Neeraj Rathore, Dr. Narayan P Bhosale	Indira Gandhi National Tribal University, India
DEEP LEARNING IN CONSERVATION BIOLOGY	Attila Barta	University of Debrecen
LINE FOLLOWER ALGORITHMS AND SENSOR STRATEGIES FOR SEAMLESS NAVIGATION	Adam Pachur	Gdynia Maritime University
DIGITALIZATION, SUSTAINABILITY AND CIRCULARITY IN MACHINE KNITTING	Alenka Pavko Čuden	University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia
THE EFFICACY OF INTELLIGENT TRANSPORTATION SYSTEM: IMPLICATION ON MODERN DAY ROAD TRAFFIC MANAGEMENT	Moses Adeolu AGOI Solomon Abraham UKPANA Oluwanifemi Opeyemi AGOI	Lagos State University of Education, Lagos Nigeria. Obafemi Awolowo University, Osun Nigeria

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-1, Hall-5

02.12.2023

Moderator: Dr. Kaïs Antar

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 10:00 – 12:00

Title	Author(s)	Affiliation
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY-O-TOLIDINE USING ELECTROCHEMICAL, SPECTROSCOPIC, AND THERMOGRAVIMETRIC METHODS	Assala Marir, Mounia Guergouri	University of Constantine 1, Algeria
PROPERTIES OF ORYZA SATIVA A-AMYLASE: PRODUCTION OPTIMIZATION, KINETICS, STABILITY AND THERMODYNAMIC STUDIES	Austin I. Ugoh, Ozoemena E. Eje, Chinekwu S. Onoyima, Arinze L. Ezugwu, Ferdinand C. Chilaka	University of Nigeria, Nsukka, Enugu, Nigeria
BIMETALLIC Cu/Ag NANOPARTICLES WITH VARYING AG AS AN ANTIBACTERIAL AGENT	Mureed Shumaila Ikram Muhammad Ghaffar Rabia Irshad Muneeb Ghaffar Abdul	Government College University, Pakistan University of Education, Pakistan University of Engineering and Technology, Pakistan
THE AID OF CALORIMETRY FOR THE THERMOCHEMICAL AND KINETIC STUDY OF THE Σ -HOLE BONDING LEADING TO 12 AND 4-(DIMETHYLAMINO) PYRIDINE COMPLEXES IN SOLUTION AT 25°C	Kaïs Antar, Saoussen Wacharine-Antar, Mohamed Oussama Zouaghi, Youssef Arfaoui	University of Tunis El Manar, Tunisia
POTENTIAL ANTICANCER AND ANTIOXIDANT LAURIC ACID BASED HYDRAZONES SYNTHESIS AND COMPUTATIONAL SLANT TOWARDS THE ELECTRONIC PROPERTIES	Talha Mashhood, Dr. Muhammad Ibrahim, Dr. Akbar Ali	Government College University Faisalabad, Pakistan
COMPARATIVE STUDY ON PHYTOCHEMICAL SCREENING AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF TAPINANTHUS LONGIFOLIA AND TAPINANTHUS GLOBIFERUS LEAVES EXTRACTS	Musa Halimatu Fago and Zainab Ahmad Muhammad	Umaru Musa Yar'adua University
SOL GEL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, CRYSTAL STRUCTURE, ELECTRONIC PROPERTIES AND MAGNETIC STUDIES OF $Al_2+xBi_xMn_{4-3x}O_7$ ($0.15 \leq x \leq 0.50$) NANOCOMPOSITES	K.Palanisamy, B.B.Das, K.Parthipan	Pondicherry University, Puducherry SIVET College
INTRODUCTION OF GRAPHENE OXIDE NANOSHEETS AND SILVER NANOPARTICLES ON POLYESTER FABRIC FOR THE DIP-CATALYTIC HYDROGENATION OF 4-NITROPHENOL	Ali Majdoub, Hicham Zaitan Imane El Mrabet Mohammed Majdoub Héctor Valdés	Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Morocco Ibnou Zohr University, Ouarzazate, Morocco The University of Mississippi Universidad Catolica de La Santisima Concepcion, Concepcion, Chile
EXPLORING THE CORROSION INHIBITION ABILITY OF NEW QUINAZOLINE COMPOUND FOR COPPER IN 3.5% NaCl	Mohammed Oubahou, Mohamed Rbaa, Driss Takky, Youssef Naimi	Hassan II University of Casablanca, Morocco Ibn Tofail University, Morocco

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-2, Hall-1

02.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Mehtap ERŞAN

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 12:30 – 14:30

Title	Author(s)	Affiliation
EFFECT of 3-AMINOPROPYL TRIETHOXY SILANE-SURFACE MODIFICATION of DIFFERENT TYPES of NANOSTRUCTURES on the JOİNT PERFORMANCE in ADHESIVE	İclal AVİNC AKPINAR	Erzurum Technical University, Erzurum, Turkey
DEVELOPMENT OF THE ANALYSIS METHOD FOR QUANTITATION OF PHARMACEUTICAL POMADE PREPARATIONS CONTAINING DIFLUCORTOLONE VALERATE AND ISOCONAZOLE NITRATE MOLECULES BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMOTOGRAPHY (HPLC)	Çilem IŞIK Mehtap ERŞAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF CRYSTAL VIOLET ON HYDROXYAPATITE	Aysun ATEŞ Mehtap ERŞAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY FOR THE PRODUCTION OF CATHODIC ZINC INGOT FROM ZINC-CONTAINING RAW MATERIALS AND WASTES	Yusuf EMİNOĞLU Ünsal AÇIKEL	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
THE EFFECT OF SODIUM LAURYL SULFATE CONCENTRATION ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF ANILINE-ACRYLONITRILE COPOLYMERS	İlhan DANACI Tahsin AYDIN Fuat ERDEN Salih ÖZBAY	Sivas University of Science and Technology, Sivas, Türkiye
DYEING OF WOVEN FABRICS MODIFIED WITH EXTRACT OBTAINED FROM ONOSMA HALOPHILA ROOT	Mahmut BAYRAM	İnönü University, Malatya, türkiye
SYNTHESIS AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES BY GREEN SYNTHESIS USING <i>MENTHA PULEGIUM</i>	Gamze TOPAL CANBAZ Sayiter YILDIZ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
EXAMINATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN ISOCITRATE DEHYDROGENASE-1 ENZYME AND SOME ENZYMES PLAYING A ROLE IN VARIOUS SIGNAL TRANSDUCTION PATHWAYS	Esra BULUT ATALAY İbrahim TOPÇU	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
SYNTHESIS OF OCTA-SUBSTITUTED OXO-TITANIUM PHTHALOCYANINE AND INVESTIGATION OF COLORIMETRIC Ph-SENSOR ACTIVITIES	Ebru YABAŞ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-2, Hall-2

02.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 12:30 – 14:30

Title	Author(s)	Affiliation
INVESTIGATION OF TWO-STAGE BIOMASS GASIFICATION FOR METHANE-RICH SYNGAS PRODUCTION UNDER THE CO ₂ ATMOSPHERE	Ebubekir Sıddık AYDIN	Sivas Bilim ve Teknoloji University, Sivas, Türkiye
EVALUATION OF CIRCULAR RECOVERY OF ZERO WASTE PRACTICES IN SIVAS PROVINCE	Furkan YILDIZ Fuat ÖZYONAR	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
THE CLIMATE CHANGE IMPACT ON SURFACE WATER RESOURCES; THE CASE OF KIZILIRMAK	Mehmet Murat AKKAYA Fuat ÖZYONAR	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
OBTAINING ENERGY AND BY-PRODUCTS (BIOFERTILIZER, BIOCHAR) FROM ORGANIC WASTE	Meltem SARIOĞLU CEBECİ Cansel YILDIZ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
TREATMENT OF WASTEWATER WITH ADVANCED TREATMENT METHODS AND AVAILABILITY FOR IRRIGATION: ENVIRONMENTAL HEALTH EFFECTS	Meltem SARIOĞLU CEBECİ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
FORMATION OF MICROPLASTICS, THEIR SPREAD IN NATURE AND THE ENVIRONMENTAL RISKS THEY CAUSE	Ali ALHRAISHAWI Mustafa ÖZTÜR Şükrü ASLAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
THE CONCEPT OF SUSTAINABILITY AND SUSTAINABLE CLASSIFICATION SYSTEMS	Mustafa ÖZTÜR Ali ALHRAISHAWI Şükrü ASLAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
EFFECTS OF FUNGICIDE AGAINST <i>Botrytis cinerea</i> ISOLATES ON MYCELIAL GROWTH AND EXPRESSION OF <i>Bcgs5</i> GENE	Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ Seçil AKILLI ŞİMŞEK Deniz ÇAKAR	Çankırı Karatekin University, Çankırı, Türkiye
INVESTIGATION OF EFFECTS OF PEPTICIDES ON TO GROUNDWATER AND SURFACE WATER	Meltem SARIOĞLU CEBECİ Menekşe TAŞ DİVRİK	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-2, Hall-3

02.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Ülker Aslı Güler

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 12:30 – 14:30

Title	Author(s)	Affiliation
POSSIBLE EFFECTS OF MICROPLASTIC POLLUTION ON WATER ECOSYSTEMS	Firdevs Hazal DAŞTAN Ülker Aslı Güler	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
INVESTIGATION OF THE REMOVAL KINETICS OF REACTIVE ORANGE 16 DYESTUFF WITH SELECTED THREE DIFFERENT NANOPARTICLES	İlknur ŞENTÜRK	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
ENVIRONMENTAL MANAGEMENT AFTER NATURAL DISASTERS	İlknur ŞENTÜRK	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
TREND ANALYSIS of PRECIPITATION DATA in YOZGAT AND KIRIKKALE	Zinnur YILMAZ Mustafa Bünyamin KARAGÖZOĞLU	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
SPATIAL-TEMPORAL ANALYSIS OF TEMPERATURE VALUES OF KAYSERİ PROVINCE WITH INNOVATIVE TREND ANALYSIS	Zinnur YILMAZ Mustafa Bünyamin KARAGÖZOĞLU	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
A STUDY TO DETERMINE THE MEDICAL WASTE DISPOSAL COST	Eyüp ATMACA İbrahim KAYA	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye Sivas Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü, Sivas, Türkiye
USE OF PLANT-BASED FOOD ADDITIVES IN FOODS	Nazife YIMAZ	Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-2, Hall-4

02.12.2023

Moderator: Vidya Padmakumar

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 12:30 – 14:30

Title	Author(s)	Affiliation
PREPARATION OF CAO NANO-CATALYST FROM NATURAL WASTE SHELLS	Obiora Ebuka Muojama	University of Benin, Nigeria
ATTAINING SUSTAINABLE COMPETITIVE ADVANTAGES THROUGH PROCUREMENT IN PAKISTAN	Masaud Ahmad, Rehman Akhtar	University of Engineering and Technology Peshawar (25000), Pakistan
COMBINATION OF THE EROSION POTENTIAL MODEL (EPM) AND THE UNIVERSAL SOIL LOSS EQUATION (RUSLE) FOR WATER EROSION MAPPING AND IDENTIFICATION OF VULNERABLE AREAS IN THE INAOUENE WATERSHED UPSTREAM OF THE IDRISSE 1ST DAM, MOROCCO	Laaraj Marouane Benaabidate Lahcen Mesnage Valérie	University of Sidi Mohamed Ben Abdellah, Morocco University of Rouen-NORMANDY, France
SURFACTANT-STABILIZED OIL-IN-WATER NANOEMULSION: STABILITY INSIGHTS AND IMPLICATIONS	Parthasarathi.V, Devi.R, Dr.R.Srinivasan, Sriram.R	Bharath Institute of Higher Education and Research, Chennai, India
DEVELOPMENT OF NEW METHODS OF SUBSTANCE ANALYSIS IN COMPARISON WITH THE REFERENCE SAMPLE	Alexandrov V.S.	Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Russia
BIRD ECOLOGY ALONG THE URBAN-RURAL GRADIENT IN BENI MELLAL: EVIDENCE FROM MOROCCO (NORTHWEST AFRICA)	Ikram Douini, Mohamed Mounir, El Mostafa Benka, Mohamed Dakki, Soumaya Hammada	Sultan Moulay Slimane University of Beni Mellal, Morocco University of Mohammed V, Morocco
A CRITICAL ANALYSIS OF THE ECOLOGICAL FOOTPRINT INDICATOR: STRENGTHS, WEAKNESSES, AND FUTURE DIRECTIONS	Vidya Padmakumar Murugan Shanthakumar	Bangalore University, Bangalore, India
EXACT CONTROLLABILITY OF WAVE EQUATIONS WITH INTERIOR DEGENERACY AND ONE-SIDED BOUNDARY CONTROL	Rayan Ikram ADDOUN	University M'hamed Bougara of Bumerdes, Algeria
USING A VITREOUS PHASE TO LIMIT THE CORROSION OF ORDINARY STEEL IN ACIDIC MEDIUM: AN ELECTROCHEMICAL STUDY	Hind. EL BOULIFI, Taoufiq. Guedira, Mohamed. Cherkaoui	Université Ibn Tofail, Morocco

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-2, Hall-5

02.12.2023

Moderator: Dr. Anna Kopiczko

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 12:30 – 14:30

Title	Author(s)	Affiliation
OSTEOSARCOPENIA IN WOMEN: THE EFFECT OF LIFESTYLE FACTORS AND EATING HABITS	Anna Kopiczko Joanna Cieplińska Joanna Piotrowska Natalia Bieńko	Józef Piłsudski University of Physical Education in Warsaw, Poland National Institute of Public Health NIH - National Research Institute, Poland
EARLY PHYSICAL ACTIVITY AND ITS EFFECTS ON FUNCTIONAL CAPACITY AND QUALITY OF LIFE IN POST-SURGERY CARDIAC PATIENTS	Husham Abdulateef Salman AL-Jaddah Dr. ISMAEL CYLAN Dr. Raed Qadri Khudhair	Kirsehir Ahi Evran University
ANTI-REGENERATIVE POTENTIAL OF LAURUS NOBILIS AGAINST ARSENIC-INDUCED ACUTE LIVER TOXICITY IN WISTAR RATS	Rameen Ishfaq, Usman Haider, Wania Nasir, Najeeb Ullah Khan, Jawad Aslam, Muhammad Saad Tariq, Wafa Majeed, Shamshad UL Hassan, Bilal Aslam, Muhammad Naeem Faisal	University of Agriculture Faisalabad, Pakistan
THE PROMISE OF NANOTECHNOLOGY IN CANCER PREVENTION, DETECTION, AND TREATMENT	Pankaj Malhotra, Deepika Yadav, Taneesha Gupta	Sushant University, India
THE PROMISE OF NANOTECHNOLOGY IN CANCER PREVENTION, DETECTION, AND TREATMENT	Pankaj Malhotra, Deepika Yadav, Taneesha Gupta	Sushant University, India
INVESTIGATING THE OCCURRENCE OF MICROPLASTICS IN COMPOST PREPARED FROM MIXED MUNICIPAL WASTE; A CASE STUDY	Hooshyar Hossini, Tooraj Massahi, Maryam Sharafi, Sepideh Naseri, Monireh Noori	Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran
COADSORPTION OF PHARMACEUTICAL POLLUTANTS ON ADSORBENTS PREPARED FROM ORGANIC CLAY	SALAA Fahima, Benabbou Asmae, Medjdoub Aicha, Khelifa Amine	Université de Mostaganem, 27000, Algérie
THE OBTAINING AND STUDY OF CARBIDE SIALON NANO COMPOSITE WITH ALUMINUM OXIDE NANO POWDER	Z. Kovziridze, N.Nijaradze, G. Tabatadze, T. Cheishvili, Ts. Danelia, N. Darakhvelidze	Technical University of Georgia, Georgia
Youssef Benfatah, Amine El Bhih, Mostafa Rachik, Abdessamad Tridane	Youssef Benfatah, Amine El Bhih, Mostafa Rachik, Abdessamad Tridane	

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.
Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.
Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-3, Hall-1

02.12.2023

Moderator: Assoc. Prof. Dr. Salih ÖZBAY

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 15:00 – 17:00

Title	Author(s)	Affiliation
NITROAROMATIC EXPLOSIVE DETECTION, OPTICAL ABSORPTION, LUMINESCENCE	Mustafa YÜKSEK Mehmet Fatih YASUL	İskenderun Teknik University, Türkiye
EXAMINING THE RELATIONSHIP BETWEEN FRINGE FREQUENCY AND OBJECT SIZES IN THE GATES INTERFEROMETER PROFILOMETRY	Ekrem YARTAŞI Ayşe Vildan SERT	Sivas Bilim ve Teknoloji University, Sivas, Türkiye
FLOW CHARACTERISTICS OVER BIO-INSPIRED CORRUGATED AIRFOIL AT LOW REYNOLDS NUMBER	Hacımuırat DEMİR Batuhan KAYA	Aksaray University, Aksaray, Turkey
GINI COEFFICIENT TIME SERIES FOR OECD COUNTRIES MODELING AND CLASSIFICATION	Doğukan KAHRAMAN Reşat KASAP	Gazi University, Ankara, Türkiye
MEETING THE ENERGY NEEDS OF A LOCATION IN BALIKESİR MANYAS DISTRICT WITH A GRID-INDEPENDENT HYBRID SYSTEM: ENERGY AND ECONOMIC ANALYSIS	Eren ADIGÜZEL Fikret YÜKSEL	Yalova University, Yalova, Türkiye
AN EXPERIMENTAL STUDY ON USING AMMONIUM HYDROXIDE IN A DIESEL ENGINE: ANALYSIS OF ENGINE PARAMETERS	Abdülvahap ÇAKMAK	Samsun University, Samsun, Turkey

**All participants must join the conference 10 minutes before the session time.
Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.
Kindly keep your cameras on till the end of the session.**

Session-3, Hall-2

02.12.2023

Moderator: Prof. Dr. Evren ALGIN YAPAR

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 15:00 – 17:00

Title	Author(s)	Affiliation
THE RELATIONSHIP BETWEEN ORGANIZATIONAL CULTURE AND ORGANIZATIONAL CREATIVITY ACCORDING TO PRIVATE SCHOOL TEACHERS: KABİL EXAMPLE	Mustafa Erdem Jamaluddin Ahmadi	Kırşehir Ahi Evran University, Türkiye
AN EXAMINATION OF THE KNOWLEDGE AND AWARENESS LEVELS OF HEALTH WORKERS IN TURKEY ABOUT AUGMENTATIVE AND ALTERNATIVE COMMUNICATION SYSTEMS	Beyza ERKAYA GÜLER Mümüne Merve PARLAK	Sivas Numune Hastanesi, Dil ve Konuşma Terapisi Birimi, Sivas, Türkiye Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara, Türkiye
EVALUATION OF DIGITAL PILLS IN TERMS OF TREATMENT AND ETHICS	Merve Nur ÖZDEMİR Evren ALGIN YAPAR	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye.
DOSIMETRIC COMPARISON OF DIFFERENT TPS DATA IN PERIAMPULLAR CANCERS WITH RADIOTHERAPY INDICATION	Ahmet ŞAHİN	Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye
IMPACT OF NKILA ON THE EXPRESSION OF BCL-2 AND BAX GENES IN ATHEROSCLEROSIS PATHOGENESIS	Burcu BAYYURT Şeyda AKIN Nil ÖZBİLÜM ŞAHİN İzzet YELKOVAN	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye
EXAMINING THE EFFECTS OF CLIMATE DATA ON STREAM FLOW AND THE METHODS USED	Oğuzhan AYDOĞAN Sayıter YILDIZ Can Bülent KARAKUŞ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey
MANAGEMENT OF SUBSTANCES CREATING TASTE AND ODOR IN DRINKING WATER	Serdar DEMİRKAYA Sayıter YILDIZ	Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Türkiye

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-3, Hall-3

02.12.2023

Moderator: MD. Shamshuddin

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 15:00 – 17:00

Title	Author(s)	Affiliation
EFFECT OF ELECTROMAGNETIC TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TURBINE BLADES	Engr.Imran khan Prof. Dr. Afzal Khan Abdullah	Univesity of Engineering and Technology Peshawar,Pakistan
OSCILLATION CRITERIA FOR SECOND-ORDER DIFFERENTIAL EQUATIONS NEUTRAL DELAY EMDEN-FOWLER EQUATIONS	Maryam Alkandari	Kuwait University, Kuwait
OPTIMIZING LEACHATE TREATMENT FROM MOHAMMEDIA-BENSLIMANE LANDFILL	Roukaya Bouyakhsass, Salah Souabi, Safaa Khattabi Rifi, Soukaina Bouaouda, Abdeslam Taleb, Abdelaziz Madinzi	University Hassan II, Mohammedia, Morocco.
TOXICITY OPTIMIZATION OF GREEN ZINC OXIDE QUANTUM DOTS IN ZEBRAFISH USING BOX-BEHNKEN DESIGN: A NOVEL APPROACH FOR SAFER NANOPARTICLE SYNTHESIS	R. Mary Nancy Flora, M. Chamundeeswari, S. Palani	Arunai Engineering College, India St. Joseph's College of Engineering, India
NUMERICAL SIMULATION AND COMMUNICATION FOR NONLINEAR THERMAL AND SOLUTAL SYSTEM OF UNSTEADY NON-NEWTONIAN WITH NATURAL CONVECTION	Muhammad Awais, T. Salahuddin	Mirpur University of Science and Technology, Pakistan
ENHANCING PRODUCTION EFFICIENCY THROUGH FACILITATION AND WORK-STUDY, USING REVISED NIOSH EQUATION, A CASE STUDY	Eng. Sohail khan	
ESSENTIAL SERVICE QUALITY IN JUNIOR NON-COMMISSIONED OFFICERS IN NAVY TOWN, LAGOS	Sani Audu Maiyaki, Bala Ishiyaku, Ibrahim Idris,Sakinatu Muhammad Yayajo	
MIXED CONVECTION OF POWER LAW NANOLIQUID TRANSPORT IN CUBIC CAVITY WITH WAVY BOTTOM WALL: ENTROPY PERFORMANCE	MD. Shamshuddin	SR University, India.
DESIGN STRUCTURE MATRIX MODELING FOR SUSTAINABLE PRODUCT DESIGN: A CASE OF THE THERMAL MANAGEMENT SYSTEM OF AN ELECTRIC VEHICLE	Sheharyar Mumtaz Tufail Habib	University of Engineering & Technogolgy, Peshawar, Pakistan
SUSTAINABLE MANUFACTURING BY APPLYING VALUE STREAM MAPPING IN A HOME APPLIANCE COMPANY	Tanveer Alam Tufail Habib	University of Engineering & Technogolgy, Peshawar, Pakistan

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-3, Hall-4

02.12.2023

Moderator: SALAA Fahima

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 15:00 – 17:00

Title	Author(s)	Affiliation
CHARACTERIZATION OF LACUNARY I-CONVERGENT SEQUENCES IN CREDIBILITY SPACE	Mousami Das, Binod Chandra Tripathy, Omer Kisi	Tripura University, India Bartın University, Turkey
THE RECEIVING AND STUDY OF CARBIDE SIALON NANO COMPOSITE WITH ALUMINA OXIDE NANO POWDER	Z. Kovziridze, N.Nijaradze, G. Tabatadze, T. Cheishvili, Ts. Danelia, N. Darakhvelidze	Technical University of Georgia
STABILITY ASSESSMENT FOR A FRACTIONAL MODEL DESCRIBING COCHINEAL TRANSMISSION	Mostafa RACHIK, Oumaima EL BAZ, Mohamed Ait Ichou, Hassan LAARABI	Hassan II University Casablanca, Morocco Laboratory RST-EMA ESEF Agadir, IBN ZOHR of Agadir, Morocco.
COMPARISM OF LAND SURFACE TEMPERATURE VARIATION IN DIFFERENT LOCATIONS IN IKOT EKPENE LOCAL GOVERNMENT AREA, AKWA IBOM STATE	Enobong Jeremiah Effiong dr. (Mrs) Imabong Mfon Essen mrs. Udeme Udofia Inyang Mr. Editi Etim Paul	Akwa Ibom State Polytechnic, Ikot Osurua, Akwa Ibom State, Nigeria
COMBINING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS (MD) WITH INTEGRAL EQUATION METHODS (IEMS): STRUCTURE OF A MIXED SYSTEM: MICROEMULSIONS (MES) COVERED WITH POLYMERS	Rachid Ahfir, Ayoub Arbia, Redouane Elhajjam, Lamiae Talha, Mohammed Filali	Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Morocco
ADSORPTION OF AN ANIONIC MICROPOLLUTANT IN AQUEOUS SOLUTION BY ORGANIC CLAYS: EQUILIBRIUM MODELLING, KINETIC AND THERMODYNAMIC EXPLORATION	SALAA Fahima, Medjdoub Aicha, Benabbou Asmae, Khelifa Amine	Université de Mostaganem, 27000, Algérie
TRANSFORMATION OF CHITIN INTO CHITOSAN: CHARACTERIZATION AND STUDY OF ADSORPTION	Aicha MEDJDOUB, Zahra MEKIBES, Fahima SALAA, Asmae BENABBOU, Halima DELALI, Fadila NEMCHI, Mostefa BELHAKEM	Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algéria,
DISSOLUTION MECHANISM OF CELLULOSE IN BENZYLTRIEHYLAMMONIUM/UREA DEEP EUTECTIC SOLVENT (DES): DFT-QUANTUM MODELING, MOLECULAR DYNAMICS AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION	Omar Azougagh Hayat El HAMMI Loubna JABIR Mohammed nor Soumya ESSAYEH Soufian EL BARKANY	Mohamed First University Morocco Abdelmalek Essaadi University, Morocco
FLOW GENERATED BY SLOW STEADY ROTATION OF A SPHERE IN A THERMO-VISCOUS FLUID BOUNDED BY A POROUS MEDIUM	N.Pothanna , P. Aparna	VNR Vignana Jyothi Institute of Engineering and Technology, Hyderabad, 500090, Telangana State, India..

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

Session-3, Hall-5

02.12.2023

Moderator: Dr. Belfarhi Leila

Meeting ID: 862 1528 3413 / Passcode: 010101

Ankara Local Time: 15:00 – 17:00

Title	Author(s)	Affiliation
PREDICTIVE MODELING OF POROSITY-INDUCED MECHANISMS AND STRUCTURAL DAMAGE IN ADVANCED HIGH-STRENGTH STEEL: AN IN-DEPTH ANALYSIS	Amir Slamene, Billel Hamza, Ilies Mrabet, Mohammed Yassine Mazari, Mohamed Mokhtari, Sadek Gouasmi, Habib Benzaama	National Polytechnic School of Oran Maurice Audin, Algeria University of Abou Beckr Belkaid (UABT), Algeria
ADVANCING FINITE ELEMENT MODELING OF FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS: INTRODUCING UMM FOR ENHANCED MECHANICAL BEHAVIOR ANALYSIS AND DAMAGE PREDICTION	Amir Slamene, Billel Hamza, Ilies Mrabet, Mohammed Yassine Mazari, Mohamed Mokhtari, Sadek Gouasmi, Habib Benzaama	National Polytechnic School of Oran Maurice Audin, Algeria University of Abou Beckr Belkaid (UABT), Algeria
A STUDY ON THE EFFECT OF TANNIC ACID AND GALLIC ACID ON 3D-PRINTED POLYLACTIC ACID SURFACE PROPERTIES AGAINST OF P. AERUGINOSA AND S. AUREUS ADHESION	ERRABITI Badr Amal EL AABEDY Sara ER-RAHMANI Soumya EL ABED Saad IBNSOUDA KORAICHI	Laboratory of Microbial Biotechnology and Bioactive Molecules, Faculty of Science and Technology, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco
IMPROVEMENT OF THE SONO-PHOTOFENTON SYSTEM FOR THE REMEDIATION OF LANDFILL LEACHATE FROM THE CITY OF FEZ, MOROCCO: OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)	Hamza Bellouk, Karim Tanji, Fouad Khalil, Mostafa Nawdali, Hicham Zaitan	Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Morocco Mohammed VI Polytechnic University, Morocco Ibnou Zohr University, Morocco
3-D MAGNETOHYDRODYNAMIC AA7072-AA7075/METHANOL HYBRID NANOFLUID FLOW ABOVE AN UNEVEN THICKNESS SURFACE WITH SLIP EFFECT	G.P. Ashwinkumar, C. Sulochana, N.Sandeep	Vijayanagara Sri Krishnadevaraya University, India. Gulbarga University, India. Central University of Karnataka, India
ENERGY EFFECT OF CALOTROPIS PROCERA PLANTS AGAINST ENERGY OF MERCURY CHLORIDE (HgCl ₂)	Dr. Belfarhi Leila	CRAPC research center in Algiera
WEIBULL-GUMBEL TYPE II DISTRIBUTION PROPERTIES AND ITS APPLICATIONS TO BIOMEDICAL DATA SETS	OLAYEMI Michael Sunday, OLAJIDE Oluwamayowa Opeyimika, MICHAEL Sunday Michael	Kogi State Polytechnic, Lokoja, Nigeria.
ANALYSIS OF MATERNAL MORTALITY CASES IN WUKARI	Okorie Charity Ebelechukwu, Nwaokolo Martin Afam, Nwaokolo Blessing	Federal University, Wukari AirForce Institute of Technology (AFIT), Kaduna State, Nigeria
THERMODYNAMIC MODELLING AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE MIXED SYSTEM Al-Mg-Cl-H ₂ O at T=353.15 K	Kawter Chakib; S. Mohammed Aboufaris El Alaoui; Mohamed EL Guendouzi	University of Hassan II - Casablanca, Morocco

All participants must join the conference 10 minutes before the session time.

Every presentation should last not longer than 10-12 minutes.

Kindly keep your cameras on till the end of the session.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

CONTENT

CONGRESS ID	1
SCIENTIFIC COMMITTEE	2
PHOTO GALLERY	3
PROGRAM	4
CONTENT	5

FULL TEXTS BOOK

Yeliz DURGUN, Mahmut DURGUN <i>INTEGRATION OF SPECTROSCOPIC DATA AND MACHINE LEARNING MODELS FOR RAPID CLASSIFICATION OF DAIRY PRODUCTS</i>	1
Iclal AVINC AKPINAR <i>EFFECT OF 3-AMINOPROPYL TRIETHOXY SILANE-SURFACE MODIFICATION OF DIFFERENT TYPES OF NANOSTRUCTURES ON THE JOINT PERFORMANCE IN ADHESIVE JOINTS</i>	7
Abdullah BARLIK, Özlem ONAY <i>EVALUATION OF THE EFFECTS OF DC POWER INCREASE AND LOSSES IN SOLAR POWER PLANTS</i>	17
Abdülvahap ÇAKMAK <i>AN EXPERIMENTAL STUDY ON USING AMMONIUM HYDROXIDE IN A DIESEL ENGINE: ANALYSIS OF ENGINE PARAMETERS</i>	34
Ahmet Gürkan YÜKSEK, Ahmet Utku ELİK, Mesut AĞKUŞ <i>AN INNOVATIVE APPROACH TO IMPROVE THE GUIDANCE TRACKING METHODS OF AUTOMATED GUIDED VEHICLE (AGV) SYSTEMS WITH EXPERT SYSTEM APPROACHES</i>	46
Yasin KAYMAZ, Gencay SARIİŞİK <i>STEEL INDUSTRY PLANT LOCATION SELECTION WITH ANALYTIC HIERARCHY PROCESS (AHP) METHOD</i>	58
N.K. Udayaprakash, Vardhana Janakiraman, Thenmozhi Mani <i>ASSESSMENT OF INDOOR MICROFLORA OF CARS</i>	65
Bahadır KILINÇ, Ertan ORUÇ <i>PATHOLOGICAL EXAMINATIONS IN BROILER BRAINS TO WHICH METHOMYL AND SILYBUM MARIANUM ARE ADDED TO THEIR FEED</i>	75
Deniz ÇAKAR, Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ, Seçil AKILLI ŞİMŞEK <i>EFFECTS OF FUNGICIDE AGAINST <i>Botrytis cinerea</i> ISOLATES ON MYCELIAL GROWTH AND EXPRESSION OF <i>Bcgst5</i> GENE</i>	82
İlknur ŞENTÜRK <i>ENVIRONMENTAL MANAGEMENT AFTER NATURAL DISASTERS</i>	90
Esra BUIUT ATALAY, İbrahim TOPÇU <i>INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN ISOCITRATE DEHYDROGENASE-1 AND SOME ENZYMES INVOLVED IN VARIOUS SIGNAL TRANSMISSION PATHWAYS</i>	101

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Fidan KILIÇ, Özlem Pelin CAN <i>NON-THERMAL PRESERVATION METHODS FOR MEAT AND PRODUCTS: PULSED LIGHT APPLICATIONS</i>	109
Maryam Varavipour <i>EVALUATION OF NITRATE HEAVY METALS POLLUTANTS REMOVAL RATE FROM ZARJOUR RIVER (IRAN) USING A WETLAND HYBRID SYSTEM</i>	115
Elham Mohammadian, Maryam Varavipour <i>EVALUATION OF PHYTOREMEDIATION POTENTIAL AND YIELD OF HELIANTHUS ANNUUS UNDER SEWAGE SLUDGE APPLICATION</i>	127
Ekrem YARTAŞI, Ayşe Vildan SERT <i>EXAMINING THE RELATIONSHIP BETWEEN FRINGE FREQUENCY AND OBJECT SIZES IN THE GATES INTERFEROMETER PROFILOMETRY</i>	140
Tuğba DEDEBAŞ, Meryem GÖKSEL SARAÇ <i>USE POSSIBILITIES OF DIFFERENT CEREAL FLOURS IN VEGAN MEATBALL PRODUCTION</i>	146
Oznur Oztuna Taner <i>INVESTIGATING PRODUCT QUALITY IN POTATO CRISPING VIA HEAT TRANSFER</i>	153
Petre Nadirashvili, Manuchar Shishinashvili, Giorgi Chubinidze <i>ROAD INFRASTRUCTURE FOR TOURISM IMPROVEMENT FOR THE KAZBEGI REGION IN GEORGIA</i>	162
Alenka Pavko Čuden <i>DIGITALISATION, SUSTAINABILITY AND CIRCULARITY IN MACHINE KNITTING</i>	168
Tanveer Alam, Tufail Habib <i>SUSTAINABLE MANUFACTURING BY APPLYING VALUE STREAM MAPPING IN A HOME APPLIANCE COMPANY</i>	174
Güzide KALYONCU ERGÜLER <i>EVALUATION OF DEEP SEA MINING IN TERMS OF ENVIRONMENT AND DEVELOPING TECHNOLOGY</i>	184
Gülsimay İBİTÜRK, Melek ÖZPİÇAK <i>SPATIAL VARIATIONS IN OTOLITH MASS ASYMMETRY OF SPICARA SMARIS (LINNAEUS, 1758) SAMPLED FROM THE BLACKSEA AND AEGEAN SEA</i>	191
Gülşen TAŞKIN, Tuğba TABANLIGİL CALAM, Türkan Şevval ÇOŞKUNER <i>LOW COST GRAPHITE AND CELLULOSE ACETATE COMPOSITE ANTISTATIC FILMS</i>	200
Tuğba TABANLIGİL CALAM, Gülşen TAŞKIN, Özge BEKTAŞ <i>PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR THE DETERMINATION OF LEAD (II) IN TAP WATER</i>	208
Hande Türkoğlu, Gamze Bilgen <i>DETERMINATION OF THE ANCHOR LOCATION USING THE GEOPHYSICAL METHODS</i>	218
Oğuzhan AYDOĞAN, Sayiter YILDIZ, Can Bülent KARAKU <i>EXAMINING THE EFFECTS OF CLIMATE DATA ON STREAM FLOW AND THE METHODS USED</i>	224

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Mehmet Murat AKKAYA, Fuat ÖZYONAR <i>THE CLIMATE CHANGE IMPACT ON SURFACE WATER RESOURCES; THE CASE OF KIZILIRMAK</i>	235
Aysun ATEŞ, Mehtap ERŞAN <i>INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF CRYSTAL VIOLET ON HYDROXYAPATITE</i>	245
Çilem IŞIK, Mehtap ERŞAN <i>DEVELOPMENT OF THE ANALYSIS METHOD FOR QUANTITATION OF PHARMACEUTICAL POMADE PREPARATIONS CONTAINING DIFLUCORTOLONE VALERATE AND ISOCONAZOLE NITRATE MOLECULES BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)</i>	277
Hatice AKTAS AYDIN, Gulay YALCIN ALKAN <i>SPECTRE! ANALYSIS OF ATTACKS AND DEFENSE MECHANISMS AGAINST TO SPECTRE</i>	290
Zinnur YILMAZ, Mustafa Bünyamin KARAGÖZOĞLU <i>SPATIAL-TEMPORAL ANALYSIS OF TEMPERATURE VALUES OF KAYSERİ PROVINCE WITH INNOVATIVE TREND ANALYSIS</i>	295
Okan KON, İsmail CANER <i>ENERGY AND EXERGY ANALYSIS OF PHOTOVOLTAIC THERMAL SYSTEM (PVT) ADDED TO ROOFS OF RESIDENCES</i>	306
Murat Karadeniz, Gamze Bilgen <i>USE OF GEO-RADAR IN GROUND INVESTIGATIONS FROM A GEOTECHNICAL PERSPECTIVE</i>	312
Mehmet Fatih YASUL, Mustafa YÜKSEK <i>NİKOTİNAMİDLİ CU(II), ZN(II), CO(II) VE Nİ(II) 3,4,5-TRİMETOKSİBENZOAT KOMPLEKSLERİNİN NİTROAROMATİK PATLAYICI DEDEKSİYONU İÇİN POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ</i>	318
Mustafa ÖZTÜRK, Ali ALHRAISHAWI, Şükrü ASLAN <i>FORMATION OF MICROPLASTICS, THEIR SPREAD IN NATURE AND THE ENVIRONMENTAL RISKS THEY CAUSE</i>	328
Musa Halimatu Fago and Zainab Ahmad Muhammad <i>COMPARATIVE STUDY ON PHYTOCHEMICAL SCREENING AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF TAPINANTHUS LONGIFOLIA AND TAPINANTHUS GLOBIFERUS LEAVES EXTRACTS</i>	342
Neslihan Zeynep KARABACAĞOĞLU, Aycan Murat MARANGOZ <i>DESIGN OF ZONGULDAK BULENT ECEVİT UNIVERSITY FARABI CAMPUS INFORMATION SYSTEM AND SERVICE ON OPEN SOURCE WEB PLATFORM</i>	352
Fevzi Çakmak BOLAT <i>NUMERICAL ANALYSIS OF SANDWICH STRUCTURES CONTAINING DIFFERENT TYPES OF AUXETIC CORE STRUCTURES</i>	356
Bartu Türkcan ÇETİN, Fevzi Çakmak BOLAT <i>PIEZOELECTRIC BASED ENERGY HARVESTING MODELING AND SIMULATION IN MATLAB/SIMULINK</i>	365
Imran khan, Afzal Khan, Abdullah <i>EFFECT OF ELECTROMAGNETIC TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TURBINE BLADES</i>	377

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Semra SAYGIN, Dijle AKMERMER	
<i>INVESTIGATION OF SACCULAR OTOLITH MASS ASYMMETRY IN <i>Spicara flexuosum</i> COLLECTED FROM MEDITERRANEAN SEA (TURKIYE)</i>	392
İlknur ŞENTÜRK	
<i>INVESTIGATION OF THE REMOVAL KINETICS OF REACTIVE ORANGE 16 DYESTUFF WITH SELECTED THREE DIFFERENT NANOPARTICLES</i>	402
Selman Kahraman, İnan Keskin, Amir Hosein Vakili, Ayhan Kocaman, Nurullah Tatar, İnan KESKİN	
<i>INVESTIGATION OF LEONARDITE USAGE POTENTIAL IN STABILIZATION OF WEAK SOILS</i>	412
Serdar DEMİRKAYA, Sayiter YILDIZ	
<i>MANAGEMENT OF SUBSTANCES CREATING TASTE AND ODOR IN DRINKING WATER</i>	418
Furkan YILDIZ, Fuat ÖZYONAR	
<i>EVALUATION OF CIRCULAR RECOVERY OF ZERO WASTE PRACTICES IN SİVAS PROVINCE</i>	426
Tuğba DEDEBAŞ, Meryem GÖKSEL SARAÇ	
<i>EVALUATION OF COLD PRESS OIL WASTES</i>	432
Eyüp ATMACA, İbrahim KAYA	
<i>A STUDY TO DETERMINE THE MEDICAL WASTE DISPOSAL COST</i>	435
Rahmi CANPOLAT, Fatih ÖZAYDIN, Esin AZGIN, Bayram Can ATCIYURT, Mehmet ŞİMŞİR, Osman MAVUŞ, Ebru YABAŞ	
<i>ESTAŞ DOMESTIC AND NATIONAL NITRILE GLOVE PRODUCTION</i>	443
Ebru YABAŞ	
<i>SYNTHESIS OF OCTA-SUBSTITUTED OXO-TITANIUM PHTHALOCYANINE AND INVESTIGATION OF COLORIMETRIC pH-SENSOR ACTIVITIES</i>	454
Mustafa DURSUNŞAR, Musa YILMAZ	
<i>SYNTHESIS OF OCTA-SUBSTITUTED OXO-TITANIUM PHTHALOCYANINE AND INVESTIGATION OF COLORIMETRIC pH-SENSOR ACTIVITIES</i>	458
Dilara ÜLGER ÖZBEK	
<i>ELEMENTAL CHARECTERISATION OF THE MEDICINAL PLANT <i>ALCHEMILLA MOLLIS</i></i>	469
Fatih Ahmet ÇELİK	
<i>INVESTIGATION OF SHORT-RANGE ORDER IN Fe-Cr ALLOY BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION USING THE VORONOI POLYHEDRON METHOD</i>	475
Firdevs Hazal DAŞTAN, Ülker Aşlı GÜLER	
<i>POSSIBLE EFFECTS OF MICROPLASTIC POLLUTION ON WATER ECOSYSTEMS</i>	483
Mustafa DURSUNŞAR, Musa YILMAZ	
<i>A STUDY ON THE PREPARATION OF WOODEN SLEEPERS FOR SERVICE</i>	490

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Ebubekir Sıddık AYDIN	<i>INVESTIGATION OF TWO-STAGE BIOMASS GASIFICATION FOR METHANE-RICH SYNGAS PRODUCTION UNDER THE CO₂ ATMOSPHERE</i>	501
Ayten Ateş	<i>PRODUCTION OF BIOCHAR AND APPLICATIONS FOR SUPERCAPACITORS FROM VARIOUS PLANT SOURCES</i>	507
Tarhan Tuğşah GÜLERDİ, Özlem ÇALIŞKAN, Kerem PEKER	<i>INVESTIGATIONS ON CONSTRUCTION COST PARAMETER IN DEMOLITION-STRENGTHENING DECISIONS DUE TO INSUFFICIENT EARTHQUAKE PERFORMANCE OF BUILDINGS</i>	530
Ali ALHRAISHAWI, Mustafa ÖZTÜR, Şükrü ASLAN	<i>THE CONCEPT OF SUSTAINABILITY AND SUSTAINABLE CLASSIFICATION SYSTEMS</i>	540
Moses Adeolu AGOI, Solomon Abraham UKPANA, Oluwanifemi Opeyemi AGOI	<i>THE EFFICACY OF INTELLIGENT TRANSPORTATION SYSTEM: IMPLICATION ON MODERN DAY ROAD TRAFFIC MANAGEMENT</i>	547
Fidan KILIÇ, Özlem Pelin CAN	<i>EFFECT OF TIMOL ON THE DEVELOPMENT OF AYRAN STARTERS</i>	553
Salih Cem İNAN	<i>PROBING THE SCALAR UNPARTICLES THROUGH THE PHOTON-PHOTON INTERACTION AT CLIC</i>	558
Zinnur YILMAZ, Mustafa Bünyamin KARAGÖZOĞLU	<i>TREND ANALYSIS OF PRECIPITATION DATA IN YOZGAT AND KIRIKKALE</i>	565
Yusuf EMİNOĞLU, Ünsal AÇIKEL	<i>INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY FOR THE PRODUCTION OF CATHODIC ZINC INGOT FROM ZINC-CONTAINING RAW MATERIALS AND WASTES</i>	575
Nurullah TATAR, İnan KESKİN, Selman KAHRAMAN	<i>EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE USABILITY OF RECYCLING WASTE FLY ASH IN SOIL IMPROVEMENT</i>	590
Hacımurat DEMİR, Batuhan KAYA	<i>FLOW CHARACTERISTICS OVER BIO-INSPIRED CORRUGATED AIRFOIL AT LOW REYNOLDS NUMBER</i>	607
Masaud Ahmad, Rehman Akhtar	<i>PROCUREMENT FOR SUSTAINABLE COMPETITIVE ADVANTAGES IN PAKISTAN</i>	618
Dilara ÜLGER ÖZBEK	<i>SPECTROSCOPIC TRACE ELEMENT ANALYSIS IN BIOLOGICAL SAMPLES</i>	630
Nazife Yılmaz	<i>USE OF PLANT-BASED FOOD ADDITIVES IN FOODS</i>	638
İlhan DANACI, Tahsin AYDIN, Fuat ERDEN, Salih ÖZBAY	<i>THE EFFECT OF SODIUM LAURYL SULFATE CONCENTRATION ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF ANILINE-ACRYLONITRILE COPOLYMERS</i>	648

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

OLAYEMI Michael Sunday, OLAJIDE Oluwamayowa Opeyimika, MICHAEL Sunday Michael	
<i>WEIBULL-GUMBEL TYPE II DISTRIBUTION, PROPERTIES AND ITS APPLICATIONS TO BIOMEDICAL DATA SETS</i>	658
Esen ÇAKMAK	
<i>IDENTIFICATION OF KEY GENES IN COLORECTAL CANCER BASED ON INTEGRATED BIOINFORMATICS ANALYSIS</i>	670

SPEKTROSKOPİK VERİ VE MAKİNE ÖĞRENMESİ MODELİNİN ENTEGRASYONU İLE SÜT ÜRÜNLERİNİN HIZLI SINIFLANDIRILMASI

INTEGRATION OF SPECTROSCOPIC DATA AND MACHINE LEARNING MODELS FOR RAPID CLASSIFICATION OF DAIRY PRODUCTS

Dr. Öğr. Üyesi Yeliz DURGUN

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Turhal Meslek Yüksekokulu,

Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Turhal, Tokat..

Dr. Öğr. Üyesi Mahmut DURGUN

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Turhal Uygulamalı Bilimler Fakültesi,

Elektronik Ticaret ve Yönetimi Bölümü, Turhal, Tokat.

ÖZET

Günümüzde tüketiciler giderek daha bilinçli ve seçici hale geliyor; yiyeceklerinin kaynakları ve işlenme yöntemleri hakkında daha fazla bilgi edinmek istiyorlar. Bu eğilim, doğal ve işlenmemiş gıdalara olan talebi artırmış, böylece çiğ süt tüketimi gibi bazı geleneksel tüketim şekillerini popüler hale getirmiştir. Çiğ süt, özellikle "doğal tüketim" ve "yerel satın alma" eğilimleri bağlamında tercih edilen bir içecek olarak ön plana çıkmaktadır. Bu durum, tüketiciler arasında işleme ve uzun süreli muhafaza yöntemlerinin sütün besinsel değerini düşürdüğü ve sağlığa zararlı etkileri olabileceği algısına dayanmaktadır. Bu algı, yerel olarak üretilen ve işlenmemiş sütün besin kalitesinin ve lezzetinin, endüstriyel işleme yöntemlerine tabi tutulan süttten üstün olduğu inancıyla pekiştirilmiştir. Bu çalışma, Visible Near-Infrared (VIS-NIR) spektroskopisi ve makine öğrenmesi tekniklerini kullanarak çiğ ve işlenmiş süt örneklerinin sınıflandırılmasını araştırmaktadır. Süt tüketiminin artmasıyla birlikte, özellikle çiğ sütün tüketimi güvenlik ve besin değeri açısından dikkatle değerlendirilmelidir. Araştırmada, çiğ ve işlenmiş süt örnekleri arasındaki kimyasal ve mikrobiyolojik farklılıkları belirleyebilmek için spektral ölçümler yapılmıştır. Makine öğrenmesi algoritmaları, özellikle Lojistik Regresyon modeli, süt örneklerini büyük bir doğrulukla sınıflandırmak için kullanılmıştır. Model, test setinde %100 doğruluk sağlayarak, VIS-NIR spektroskopisinin süt işleme durumunu belirlemede güvenilir bir araç olduğunu kanıtlamıştır. Bu bulgular, gıda güvenliği ve kalite kontrol uygulamalarında spektral imza ve makine öğrenmesi tekniklerinin kullanımını desteklemekte, aynı zamanda süt ürünlerinin hızlı ve etkin bir şekilde sınıflandırılmasına olanak tanımaktadır. Araştırma, süt endüstrisinde kalite ve güvenlik standartlarının iyileştirilmesine katkı sağlamakla kalmayıp, gıda izlenebilirliği ve tüketici sağlığının korunması yönünde önemli adımlar atmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, süt sınıflandırma tekniklerinin geliştirilmesi ve uygulanması konusunda yeni yollar sunmakta ve bu teknolojilerin potansiyelini vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Visible Near-Infrared Spektroskopisi (VIS-NIR), Makine Öğrenmesi, Lojistik Regresyon, Süt Ürünleri Sınıflandırması, Çiğ Süt Tüketimi

ABSTRACT

In today's world, consumers are becoming increasingly aware and selective; they seek more information about the sources and processing methods of their food. This trend has boosted the demand for natural and unprocessed foods, thus making traditional consumption forms like raw milk consumption popular. Raw milk, especially within the context of "natural consumption" and "local purchasing" trends, has emerged as a preferred beverage. This preference is rooted in the perception among consumers that processing and long-term preservation methods may reduce the nutritional value of milk and potentially have harmful health effects. This belief is reinforced by the notion that locally produced and unprocessed milk's nutritional quality and flavor are superior to that of milk subjected to industrial processing

methods. This study investigates the classification of raw and processed milk samples using Visible Near-Infrared (VIS-NIR) spectroscopy and machine learning techniques. With the increase in milk consumption, particularly the consumption of raw milk, its safety and nutritional value must be carefully evaluated. The research has conducted spectral measurements to identify the chemical and microbiological differences between raw and processed milk samples. Machine learning algorithms, particularly the Logistic Regression model, have been used to classify milk samples with high accuracy. The model has proven the reliability of VIS-NIR spectroscopy in determining the processing status of milk by achieving 100% accuracy in the test set. These findings support the use of spectral signatures and machine learning techniques in food safety and quality control applications, and also facilitate the rapid and effective classification of dairy products. The research contributes to improving quality and safety standards in the dairy industry and takes significant steps toward food traceability and consumer health protection. The results of this study offer new avenues for the development and application of milk classification techniques and highlight the potential of these technologies.

Keywords: Visible Near-Infrared Spectroscopy (VIS-NIR), Machine Learning, Logistic Regression, Dairy Product Classification, Raw Milk Consumption

GİRİŞ:

Süt, dünya genelinde tüketilen temel gıda maddelerinden biri olup, beslenme ve sağlık açısından önemli faydalar sunmaktadır (Nagpal vd., 2012) (Pereira, 2014). Özellikle çiğ süt, doğallığı ve işlenmemiş olması nedeniyle, tüketiciler arasında bir tercih haline gelmiş; ancak bu tercih, sütün mikrobiyolojik güvenliği ve besin değeri hakkında yeni soruları da beraberinde getirmiştir (Alegbeleye vd., 2018). Çiğ sütün potansiyel sağlık riskleri, kamu sağlığı profesyonelleri ve tüketiciler için giderek daha fazla bir endişe kaynağı oluştururken, çiğ ve pişmiş sütün ayrımının yapılabilmesi için güvenilir ve hızlı yöntemlere olan ihtiyaç artmıştır (Ziyaina vd., 2020). Gıda endüstrisinde, özellikle süt ve süt ürünlerinin güvenliğinin sağlanması, gıda kaynaklı hastalıkların önlenmesi için kritik bir önem taşımaktadır (Ahmedsham vd., 2018). Bu bağlamda, Visible Near-Infrared (VIS-NIR) spektroskopisi gibi ileri teknolojik yöntemlerin kullanımı, sütün bileşenleri ve mikrobiyolojik kalitesi arasındaki farklılıkları tespit etmek için umut verici bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. Spektroskopik teknikler, ışığın madde tarafından absorbe edilme ve yansıtılma özelliklerine dayanarak, sütün kimyasal yapısını ve işlenmiş durumunu hızlı bir şekilde analiz etme potansiyeline sahiptir (Loudiyi vd., 2022). Bu çalışma, çiğ ve pişmiş süt örneklerinin VIS-NIR spektroskopisi kullanılarak sınıflandırılmasını ve makine öğrenmesi tekniklerinin bu sınıflandırmadaki rolünü incelemektedir. Makine öğrenmesi, büyük veri setleri üzerinden karmaşık desenleri tanıma ve tahmin etme konusunda giderek daha fazla kabul gören bir alan haline gelmiştir (Najafabadi vd., 2015). Bu teknolojinin süt sınıflandırmasında kullanılması, hem hızlı hem de yüksek doğruluk oranları vaat etmektedir. Lojistik Regresyon gibi makine öğrenmesi algoritmaları, modelin eğitimi ve testi sırasında kullanılarak, çiğ ve pişmiş süt örneklerini başarıyla ayırt edebilmiştir. Bu modelin test setindeki örnekleri %100 doğrulukla sınıflandırması, VIS-NIR spektroskopisinin güvenilirliğini ve makine öğrenmesi tekniklerinin bu alandaki etkinliğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, bu sonuçlar, gıda güvenliği ve kalite kontrol süreçlerinde spektral imzaların kullanılmasının potansiyelini göstermektedir. Bu çalışmada süt ve süt ürünlerinin güvenliğinin önemini, spektroskopik yöntemler ve makine öğrenmesi tekniklerinin süt sınıflandırması alanında nasıl bir devrim yaratabileceğini ve gıda endüstrisindeki uygulamalarının kapsamını anlatmaktadır. Araştırma, çiğ süt tüketimine ilişkin risklerin yanı sıra, gıda endüstrisindeki mevcut kalite kontrol ve güvenlik protokollerinin iyileştirilmesine yönelik bilgiler sunmaktadır. Çalışmanın bulguları, sütün işlenme durumunu anlamak için spektral imzaların ve makine öğrenmesi algoritmalarının entegrasyonunun etkili bir yol olduğunu vurgulamakta, aynı zamanda time bu tekniklerin geniş spektrumda nasıl potansiyel çözümler sunabileceğini göstermektedir. Bu çerçevede, süt endüstrisi için spektral analiz ve makine öğrenmesi teknolojilerinin entegrasyonu, gıda güvenliği protokollerinin güçlendirilmesine önemli katkılarda bulunabilir. Modern gıda bilimi ve güvenliği alanında, tüketici sağlığını koruma ve gıda kaynaklı hastalıkların önlenmesi amacıyla hızlı ve doğru test yöntemleri geliştirmek büyük önem taşımaktadır (Mangal vd., 2016). Çiğ süt, içerdiği zengin besinler nedeniyle birçok kişi için değerli bir besin kaynağı olmakla birlikte, işlenmemiş olması nedeniyle bazı sağlık risklerini de beraberinde getirebilir (Baral vd., 2020). Bu nedenle, çiğ ve pişmiş sütün doğru sınıflandırılması, tüketicilere güvenli

ürünler sunulmasını sağlamanın yanı sıra, gıda endüstrisinde kalite ve güvenlik standartlarının korunması için hayati bir süreçtir. Bu çalışma kapsamında geliştirilen ve test edilen sınıflandırma modeli, çiğ ve pişmiş süt örnekleri arasındaki ayrımı %100 doğrulukla gerçekleştirebilmiş ve böylece sütün işleme durumunu belirlemede etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu, sütün işleme durumunu doğrulamak için kullanılan mevcut yöntemlere hızlı ve güvenilir bir alternatif sunabilir. Ayrıca, makine öğrenmesi algoritmalarının uygulanması, karmaşık veri setleri üzerindeki analizleri önemli ölçüde hızlandırabilir ve bu sayede gıda güvenliği test süreçlerinin verimliliğini artırabilir. Süt endüstrisindeki uygulamaların yanı sıra, bu çalışmanın metodolojisi, gıda teknolojisi alanında geniş bir yelpazedeki ürünler için de model oluşturabilir (Chemat vd., 2011). Spektral imza analizi ve makine öğrenmesi yaklaşımlarının entegrasyonu, gıda bileşenlerinin ve mikrobiyolojik kalitenin hızlı bir şekilde değerlendirilmesine imkan tanıyarak, gıda güvenliği protokollerinin güncellenmesine ve geliştirilmesine katkıda bulunabilir (Müller-Maatsch vd., 2021) (Swanson, 2023). Bu yaklaşım, gıda üretimi ve işleme süreçlerindeki inovasyonun önünü açabilir ve sürdürülebilir gıda sistemlerinin desteklenmesine yardımcı olabilir. Sonuç olarak, bu çalışma, çiğ ve işlenmiş sütün sınıflandırılmasında spektral analiz ve makine öğrenmesi yaklaşımlarının başarısını göstermekte ve bu tekniklerin gıda güvenliği alanındaki potansiyel uygulamalarını vurgulamaktadır. Gelecek araştırmalar, bu yaklaşımların daha geniş örneklem grupları ve çeşitli gıda maddeleri üzerinde test edilmesini ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin değerlendirilmesini içermelidir. Bu, sadece süt endüstrisi için değil, genel olarak gıda güvenliği ve kalite kontrolü pratikleri için de önemli etkilere sahip olacaktır.

YÖNTEM

Veri Toplama

Çalışma, çeşitli yerel çiftliklerden ve süt işleme tesislerinden toplanan çiğ ve pişmiş süt örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Toplanan süt örnekleri, spektral analiz için uygun hale getirilmeden önce gerekli ön işlemlerden geçirilmiştir.

Spektral Analiz

Her bir örnek için, 410nm ile 940nm arasında değişen dalga boylarında toplam 18 spektrum ölçümü yapılmıştır. Spektral ölçümler, her bir örneğin ışığı nasıl absorbe ettiği ve yansıttığı bilgisini sağlamak için yüksek çözünürlüklü bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Veri Ön İşleme ve Normalizasyon

Ölçülen spektral veriler, modelin eğitim sürecinde daha iyi performans göstermesini sağlamak için normalleştirilmiştir. Normalizasyon işlemi, her bir dalga boyu için yoğunluk değerlerinin ölçüm aralığındaki maksimum yoğunluk değerine oranlanmasıyla yapılmıştır. Bu yöntem, farklı örnekler arasında doğrudan karşılaştırma yapılabilmesi için spektral verilerin ölçeklendirilmesini sağlamaktadır.

Makine Öğrenmesi Modeli ve Sınıflandırma

Lojistik Regresyon modeli, süt örneklerinin çiğ ya da pişmiş süt olarak sınıflandırılması için kullanılmıştır. Model, veri setinin %80'i ile eğitilmiş ve kalan %20'si ile test edilmiştir. Modelin performansı, karmaşıklık matrisi ve sınıflandırma doğruluğu gibi metriklerle değerlendirilmiştir.

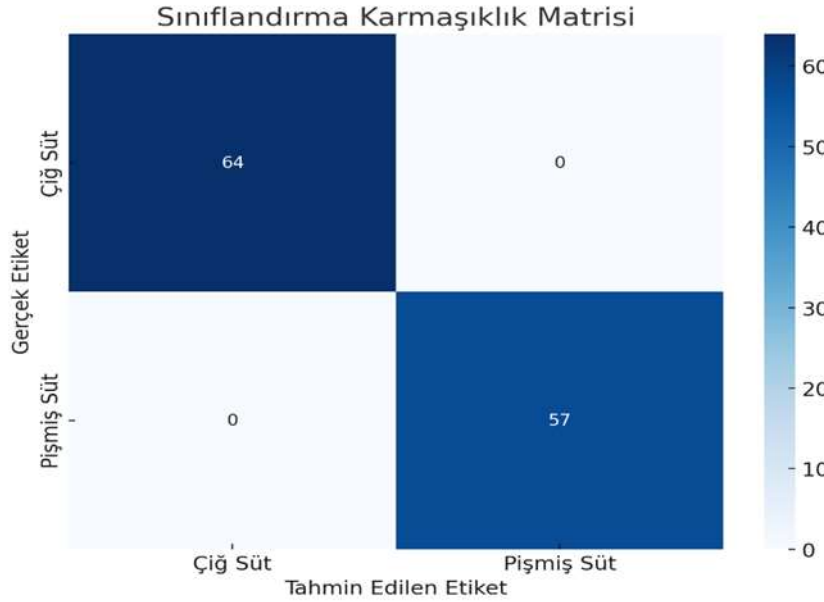
Model Değerlendirme

Modelin sınıflandırma performansı, test setindeki gerçek sınıf etiketleri ile modelin tahminleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Karmaşıklık matrisi, modelin her sınıf için doğru ve yanlış pozitifleri yanı sıra doğru ve yanlış negatifleri görsel olarak sunar.

BULGULAR

Bu grafik, modelin test setindeki performansını gösteren bir Karmaşıklık Matrisi (Confusion Matrix) olarak bilinir. Karmaşıklık Matrisi, bir sınıflandırma modelinin doğruluk derecesini görselleştiren bir tablodur. Bu örnekte, çiğ süt (0) ve pişmiş süt (1) olmak üzere iki farklı kategoriye ayrılmıştır. Matris iki sınıfı - Çiğ Süt ve Pişmiş Süt - temsil etmektedir ve modelin her bir sınıfı nasıl sınıflandırdığını göstermektedir. X eksenini "Tahmin Edilen Etiket" temsil eder ve modelin tahminlerini gösterir. Bu durumda, iki tahmin edilen etiket sütün iki durumu için "Çiğ Süt" ve "Pişmiş Süt" olarak belirlenmiştir.

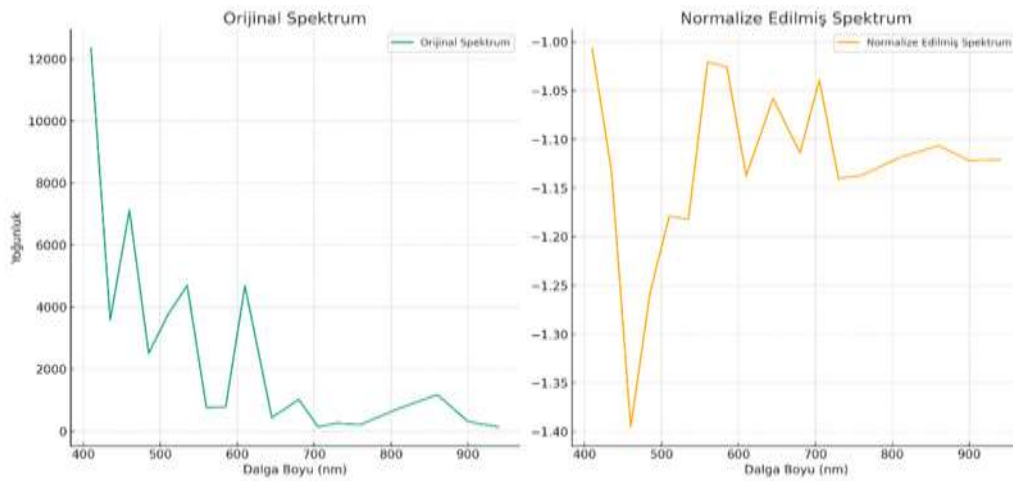
Y eksenini "Gerçek Etiket"i temsil eder ve test setindeki örneklerin gerçek sınıflarını gösterir. Bu eksen de "Çiğ Süt" ve "Pişmiş Süt" olmak üzere iki sınıfı içerir. Şekil 1 de bu matriste, her iki yanlış sınıflandırma hücresinin (sağ üst ve sol alt) sıfır olduğunu ve doğru sınıflandırma hücrelerinin (sol üst ve sağ alt) yüksek değerler içerdiğini görmekteyiz. Bu, modelin test veri setindeki her bir örneği doğru bir şekilde sınıflandırdığını, yani %100 doğruluk oranı elde ettiğini gösterir. Grafik mavi tonlarındaki renk paleti kullanılarak oluşturulmuş, sayılar ve renk yoğunluğu doğru sınıflandırma sayısını temsil etmektedir. Renk ne kadar koyuysa, o hücredeki sayı o kadar yüksektir. Bu görselleştirme, modelin performansının hızlı ve kolay bir şekilde değerlendirilmesine olanak tanır.



Şekil 1. Çiğ ve Pişmiş Süt Sınıflandırma Performans Matrisi

Sınıflandırma karmaşıklık matrisi, modelin her iki sınıfı da mükemmel bir şekilde sınıflandırdığını göstermektedir. Matriste, her iki sınıfa ait doğru pozitif tahminlerin (gerçek etiket ile tahmin edilen etiketin uyuştugu durumlar) sayısı, her bir sınıf için beklenen değerlerle tam olarak eşleşmektedir. Bu, modelin test setinde hiç hata yapmadığını gösterir.

Şekil 2 de Veriler, özelliklerin her biri için ortalama değerin 0 ve standart sapmanın 1 olacak şekilde normalleştirilmiştir. Normalizasyon işlemi sonucunda, süt örneklerinin özellikleri arasında mevcut varyansı korurken farklı ölçeklendirmeleri ortadan kaldırarak makine öğrenmesi algoritmalarının daha etkin çalışmasını sağlar. Gösterilen normalleştirilmiş veri setinde, her bir sütun spektral ölçümleri artık ölçeklendirilmiş ve model eğitimi için uygun hale getirilmiştir.



Şekil 2. Çiğ ve İşlenmiş Süt Örneklerinin Orijinal ve Normalize Edilmiş Spektral Karşılaştırması

Grafikte, seçilen bir süt örneğinin orijinal ve normalize edilmiş spektrumları dalga boyu ile yoğunluk arasındaki ilişkiyi göstermek üzere çizilmiştir. Sol taraftaki grafik örneğin orijinal spektrumunu, sağ taraftaki grafik ise aynı örneğin normalize edilmiş spektrumunu göstermektedir. Her iki grafik de örneklerin spektral özelliklerini karşılaştırılabilir kılmak için yoğunlukları dalga boyu ile birlikte gösterir. Bu görselleştirme, normalizasyon işleminin veri ölçeklendirme üzerindeki etkisini açıkça sergilemektedir. Bu grafik, seçilen bir süt örneğinin orijinal ve normalize edilmiş spektrumlarını karşılaştırmaktadır. Her iki grafik de, süt örneğinin dalga boyuna bağlı yoğunluk değerlerini göstermektedir. X-ekseni, dalga boyunu nanometre (nm) cinsinden ifade eder ve genellikle 400nm ile 1100nm arasında değişen spektral bir aralığı temsil eder. Y-ekseni, her bir dalga boyunda ölçülen yoğunluğu temsil eder. Yoğunluk, süt örneğinin ışığı ne kadar absorbe ettiğini veya yansıttığını gösterir. Grafikteki dalgalanmalar, farklı dalga boylarında sütün farklı absorpsiyon ve yansıtma özelliklerini yansıtır. Sağ Grafik: Normalize Edilmiş Spektrum. Bu grafik, normalizasyon işleminden sonra süt örneğinin spektral verilerini gösterir. Normalizasyon işlemi, verilerin ölçeklendirilmesiyle, model eğitimi ve analizi için daha uygun hale gelmesini sağlamaktadır. X-ekseni yine dalga boyunu gösterirken, Y-ekseni normalleştirilmiş yoğunluk değerlerini gösterir. Bu değerler, örneklerin yoğunluklarının genel bir maksimum değere oranla ölçeklendirilmiş halidir, böylece tüm örnekler aynı ölçeğe sahip olur. Normalizasyon, farklı örnekler arasında doğrudan karşılaştırma yapabilmek için yoğunluk verilerini standart bir ölçeğe dönüştürür. Bu, farklı örneklerin spektral özelliklerinin daha iyi karşılaştırılmasını sağlamaktadır. Her iki grafik de süt örneklerinin spektral özelliklerinin nasıl ölçüldüğünü ve normalizasyonun bu özelliklerin analizinde nasıl önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Normalizasyonun, makine öğrenmesi modellerinin eğitimi sırasında karşılaşılan ölçeklendirme sorunlarını çözmeye temel bir önemi olduğu vurgulanmaktadır.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada gerçekleştirilen analizler, çiğ ve pişmiş süt örneklerinin Visible Near-Infrared (VIS-NIR) spektroskopisi kullanılarak etkin bir şekilde ayrılabilmesini sağlamıştır. Elde edilen bulgular, spektral özelliklerin sütün termal işlem durumunu tespit etmede güçlü bir gösterge olduğunu ortaya koymuştur. Makine öğrenmesi algoritmalarından yararlanarak yapılan sınıflandırma işlemleri, özellikle Lojistik Regresyon modelinin kullanımıyla, yüksek doğruluk oranları elde edilmiştir. Model, test setindeki süt örneklerini %100 doğrulukla sınıflandırmış, bu da VIS-NIR spektroskopisinin ve makine öğrenmesi tekniklerinin, sütün işleme durumunu ve potansiyel sağlık risklerini belirlemede güvenilir yöntemler olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, çiğ süt tüketiminin artan popüleritesi bağlamında, süt ürünlerinin güvenliğini ve kalitesini hızlı ve doğru bir şekilde doğrulamak için makine öğrenmesi tekniklerinin önemli potansiyelini gözler önüne sermiştir. Elde edilen veri seti, çiğ ve işlenmiş süt örnekleri arasındaki spektral farklılıkları detaylı bir şekilde aydınlatmış, bu farklılıkların makine öğrenmesi modelleri tarafından kolayca algılanabildiğini ve bu sayede sütün pişmiş mi yoksa çiğ mi olduğunu doğru bir şekilde belirlenebildiğini kanıtlamıştır. Bu çalışmanın, gıda güvenliği ve kalite kontrolü uygulamalarında spektral imzaların ve makine öğrenmesi yöntemlerinin uygulanabilirliği üzerine önemli bir ışık tuttuğu söylenebilir. Makine öğrenmesinin entegrasyonu, geleneksel mikrobiyolojik test yöntemlerine kıyasla hız avantajı sağlamak ve aynı zamanda laboratuvar dışı ortamlarda uygulanabilir olması, saha koşullarında hızlı tespit ve analiz ihtiyacını karşılamaktadır. Sonuç olarak, VIS-NIR spektroskopisi ve makine öğrenmesi kombinasyonu, sütün mikrobiyolojik güvenliğini ve besin değerini değerlendirmede etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu tekniklerin kullanımı, süt ve süt ürünleri üzerinde daha geniş ve derinlemesine çalışmalar yapılması için bir temel oluştururken, aynı zamanda gıda endüstrisindeki diğer ürünler için de benzer uygulamaların kapısını aralamaktadır. Gelecek çalışmalar, bu bulguların daha geniş veri setleri ve çeşitli işleme koşulları üzerinde doğrulanmasını içermeli ve bu yöntemlerin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini araştırmalıdır. Bu, süt ürünlerinin güvenliğini ve kalitesini hızlı ve etkili bir şekilde sağlamanın yanı sıra, tüketici sağlığını koruma çabalarında da önemli bir rol oynayacaktır.

KAYNAKLAR

Ahmedsham, M., Amza, N., & Tamiru, M. (2018). Review on milk and milk product safety, quality assurance and control. *International Journal of Livestock Production*, 9(4), 67–78.

Alegbeleye, O. O., Guimarães, J. T., Cruz, A. G., & Sant'Ana, A. S. (2018). Hazards of a 'healthy'trend?

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

An appraisal of the risks of raw milk consumption and the potential of novel treatment technologies to serve as alternatives to pasteurization. *Trends in Food Science & Technology*, 82, 148–166.

Baral, S., & Kumar, D. (2020). Risk and benefits of consuming raw (unpackaged) and pasteurized (packaged) milk. *DRC Sustainable Future*, 1(1), 23–32.

Chemat, F., & Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(4), 813–835.

Loudiyi, M., Temiz, H. T., Sahar, A., Haseeb Ahmad, M., Boukria, O., Hassoun, A., & Aït-Kaddour, A. (2022). Spectroscopic techniques for monitoring changes in the quality of milk and other dairy products during processing and storage. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(11), 3063–3087.

Mangal, M., Bansal, S., Sharma, S. K., & Gupta, R. K. (2016). Molecular detection of foodborne pathogens: a rapid and accurate answer to food safety. *Critical reviews in food science and nutrition*, 56(9), 1568–1584.

Müller-Maatsch, J., Bertani, F. R., Mencattini, A., Gerardino, A., Martinelli, E., Weesepeol, Y., & van Ruth, S. (2021). The spectral treasure house of miniaturized instruments for food safety, quality and authenticity applications: A perspective. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 841–848.

Nagpal, R., Behare, P. V., Kumar, M., Mohania, D., Yadav, M., Jain, S., Menon, S., Parkash, O., Marotta, F., & Minelli, E. (2012). Milk, milk products, and disease free health: an updated overview. *Critical reviews in food science and nutrition*, 52(4), 321–333.

Najafabadi, M. M., Villanustre, F., Khoshgoftaar, T. M., Seliya, N., Wald, R., & Muharemagic, E. (2015). Deep learning applications and challenges in big data analytics. *Journal of big data*, 2(1), 1–21.

Pereira, P. C. (2014). Milk nutritional composition and its role in human health. *Nutrition*, 30(6), 619–627.

Swanson, A. (2023). Applications Of Spectral Imaging To Monitor Poultry Product Quality And Detect Foodborne Pathogens Using Multivariate Statistical Methods. University College Dublin.

Ziyaina, M., Rasco, B., & Sablani, S. S. (2020). Rapid methods of microbial detection in dairy products. *Food Control*, 110, 107008.

EFFECT OF 3-AMINOPROPYL TRIETHOXY SILANE-SURFACE MODIFICATION OF DIFFERENT TYPES OF NANOSTRUCTURES ON THE JOINT PERFORMANCE IN ADHESIVE JOINTS

Dr. İclal AVİNÇ AKPINAR

Erzurum Technical University, Turkey

ORCID NO: 0000-0001-9994-6733

ABSTRACT

In adhesive-bonded joints, the interaction of interfacial bond forces between the adhesive and the bonded material significantly affects the joint performance. In the presented study, different types of nanostructure-added silane coating method was used on the bonded surface to increase the interfacial bond strengths between the adhesive and the bonded material. In the study, double-component structural adhesive DP460 was used as the adhesive, aluminum alloy was used as the bonded material, and graphene oxide, organoclay, titanium dioxide and aluminum oxide nanostructures were used as nanostructures. The nanostructures were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in methanol/water, and the aluminum surfaces were coated by dipping into the solution. Additionally, butt joint samples were produced by adding 1% nanostructures by weight to the adhesive and were subjected to tensile testing to examine the joint performance. When the results of the study were compared with the control samples (samples without surface treatment and without nanostructure additives), the joint performance of the samples coated with nanostructure-added APTES compound increased by approximately 9% to 35%. Additionally, when both the surface is coated and the adhesive is reinforced with nanostructure, the increase in the performance of the joint is approximately 31% to 78%. This improvement in joint performance was explained by scanning electron microscopic (SEM) analysis and fracture surface morphology.

Keywords: Surface modification, Silane, Adhesive, Nanostructures, Joints/joining, Tensile testing.

INTRODUCTION

Due to the increasing demands for lightweight and high-strength joints, studies on improving the strength of adhesive joints have become popular in recent years. In the applications of adhesive joints, crack formations at the interface between the bonded material and the adhesive significantly affect the mechanical and thermal properties of the joint. In recent years, the use of composite adhesives obtained by adding nanostructures to the adhesive can significantly improve the mechanical, electrical and thermal properties of adhesive joints. Since nanostructures improve the interfacial properties between the bonded material and the adhesive, these materials have been considered promising particles. Nanostructures are frequently used in chemistry, machinery, textile, construction and other related fields due to their extraordinary mechanical properties, high surface area and excellent effects, and their application areas are expanding day by day.

The nanostructures added to the adhesive to increase the performance of the adhesive joint are generally carbon-based nanostructures. Sihn et al. [1] concluded that the nanocomposite adhesive obtained by adding CNT to the adhesive increased the thermal conductivity of the adhesive joint. However, when modifying epoxy adhesive with CNT, the CNT addition rate is an important parameter in terms of bond strength. Hsiao et al. [2] conducted a study on this subject, and as a result of the study, they stated that there was a direct proportion between the CNT contribution rate and the joint strength. Additionally, in a study published by Park et al. [3], the modification of epoxy adhesive used in glass/epoxy composite joints with carbon black was examined. The results indicate that carbon black reinforcement reduces the thermal expansion coefficient of the adhesive and adequately increases the load-carrying capacity of the joint. In addition, by adding nanostructure to the adhesive, the strength performance of the joint increases

significantly by eliminating the difference in thermal expansion coefficients between the adhesive and the bonded material and increasing the interfacial bond strengths [4-6].

Silanization of nanostructures is a preferred method to increase interfacial adhesion between nanostructures and polymer matrix. The most commonly used silane coupling agents are organosilanes. The general formula of organosilanes is $R_nSiX(4-n)$; where X is a hydrolyzable group, i.e. ethoxy or methoxy group, and R is a non-hydrolyzable organic functional group [7]. Additionally, 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) is an aminosilane consisting of one aminopropyl and three ethoxy functional groups attached to the central silicon atom and is frequently used as a silane coupling agent [8]. Enhancement of interfacial adhesion can be achieved by nanostructure and matrix modification by chemical/physical treatments or by the use of interfacial additives (silane coupling agents). Adding nanostructures to the adhesive through silane modification in adhesive joints increases the interfacial performance of the joint. In a study by Arabpour et al. [9], the modified polymer and prepared nanocomposites were coated on steels using casting solution, and the corrosion resistance of the coatings was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and pull-off test. According to the EIS results of the study, it was seen that adding GO to a polyamide functionalized with 3-chloropropyl trimethoxy silane increased the corrosion resistance. Parhizkar et al. In a study conducted by [10], the effect of graphene oxide (GO) nano fillers pretreated with sol-gel based silane coatings, combined with epoxy and applied on the steel substrate, on corrosion protection and adhesion properties was examined. According to the results of the examination, it was seen that pre-treatment of the steel surface with silane coatings containing functionalized GO nano fillers caused an increase in adhesion strength and a decrease in the corrosion rate.

In the presented study, different types of nanostructure-added silane coating method was used on the bonded surface to increase the interfacial bond strengths between the adhesive and the bonded material. In the study, double-component structural adhesive DP460 was used as the adhesive, aluminum alloy was used as the bonded material, and graphene oxide, organoclay, titanium dioxide and aluminum oxide nanostructures were used as nanostructures. The nanostructures were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in methanol/water, and the aluminum surfaces were coated by dipping into the solution. Additionally, butt joint samples were produced by adding 1% nanostructures by weight to the adhesive and were subjected to tensile testing to examine the joint performance. The obtained joint test results were explained by scanning electron microscopic (SEM) analysis and fracture surface morphology.

MATERIALS AND METHODS

In the presented study, DP460 structural adhesive, which is a combination of epoxy and hardener (ratio 2:1) produced by 3M company, was used. The bonded material is a cylindrical AA2024-T3 aluminum alloy with a diameter of 12 mm and a length of 40 mm, and as nanostructures, graphene oxide (GO- purity 99.8%, diameter 5 μ m, surface area 420 m²/g and oxide coverage 2 wt%), organ clay (OC), titanium dioxide (TiO₂ - purity 99.5%, particle size 20-30 nm, surface area 60 m²/g) and aluminum oxide (Al₂O₃ - purity 99.55%, particle size 78 nm, surface area 60 m²/g) were used. AA2024-T3 aluminum alloy was supplied from Seykoç-Turkey company, GO, TiO₂ and Al₂O₃ nanostructures were supplied from Nanografi-Turkey company. In the synthesis of organo clay (OC), a clay sample with a cation exchange capacity (CEC) of 48.9 meq / 100g clay was used. In the preparation of OC, 50 g of raw clay was added to 160 mg/L Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) solution and mixed for 30 minutes at a mixing speed of 60 rpm. It was prepared by mixing for minutes. The OC obtained by filtering the suspensions was dried at 110°C for 24 hours and stored by grinding [11]. The mechanical properties of the adhesive and bonded material used in experimental studies are given in Table 1 [12].

Table 1. Material properties of the bonded material, adhesive and fiber [12].

	AA2024-T3	DP 460
E (MPa)	70410 ^{±615}	1984 ^{±43}
□	0.33	0.37
□ _t (MPa)	476 ^{±17}	38.4 ^{±1.1}
□ _t (%)	16	4.7

E: Young's modulus; □: Poisson's ratio; □_t: Ultimate tensile strength; □_t: Ultimate tensile strain

Chemical surface pretreatment (surface etching process) was applied to the cylindrical aluminum parts used in the butt lap joint. The purpose of the applied chemical surface pretreatment is to remove the oxide layer on the surface of the parts. For chemical surface pretreatment, the sodium hydroxide pellet was soaked in 15% NaOH solution by weight for 20 minutes and the parts were cleaned with pure water. To remove NaOH residue on the aluminum parts, the aluminum parts were kept in a 20% pure nitric acid (HNO₃) solution for approximately 2 minutes and then the HNO₃ solution was cleaned with pure water.



Figure 1: Removing the oxide layer from the surface of aluminum parts, a) aluminum parts after removal of the oxide layer, b) aluminum parts with NaOH solution removed.

In the presented study, the surface of the bonded materials was coated with silane solutions with and without nanostructure additives. For the nanostructure-free silane process, 3% by weight 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) silane material was mixed in a 90% methanol by weight 10% distilled water solution in a magnetic stirrer at room temperature (23°C) for 20 minutes. Aluminum parts were immersed in this solution, called silane solution, and then dried in an oven at 110 °C for 1 hour. For the nanostructure-added silane process, 1% nanostructure by weight was added to the silane coupling solution prepared by the method described above and mixed for 20 minutes in a magnetic stirrer at room temperature (Figure 2a). Then, 1% by weight polyvinylpyrrolidone (PVP) was added to the nanostructure-doped silane solution and mixed in an ultrasonic mixer for 10 minutes (Figure 2b). Aluminum parts were immersed in this solution, called nanostructure-doped silane solution, and then dried in an oven at 110 °C for 1 hour (Figure 2c).

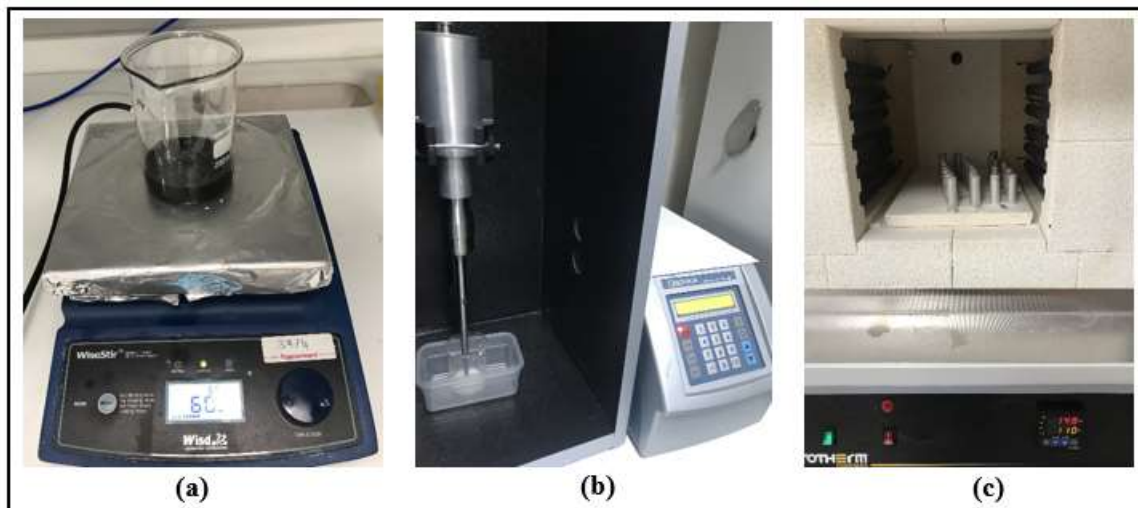


Figure 2: Preparation of nanostructure-doped silane solution, a) Adding nanostructure additive to silane solution, b) Adding PVP to nanostructure-doped silane solution, c) drying of aluminum parts coated with silane solution.

In addition, adhesives with and without nanostructure additives were used as adhesives in the study. To prepare nanostructure-added adhesive, 10 grams of epoxy and 1% (0.15 g by weight) of adhesive (15 g) nanostructure was added to an empty beaker with the help of a precision balance. Then, acetone, approximately twice the amount of epoxy, was added to the same beaker and mixed in an ultrasonic mixer at a frequency of 30KHz for 20 minutes. The aim here is to ensure homogeneous distribution of the nanostructure in the adhesive by increasing the distance between nanoparticles. The beaker containing epoxy, nanostructure and acetone was kept at 50°C to allow the acetone to evaporate. Then, 5 g of hardener was added to the mixture and mixed by hand for 10 minutes. This method was first applied in a project carried out within the scope of Tübitak 1001 [13].

Special molds were used to adjust the adhesive thickness (adhesive thickness 0.18 ± 0.01 mm) in the production of butt joint samples combined with adhesives with or without nanostructure additives using aluminum materials whose surface was coated with nanostructure-added silane solution. The samples prepared in the mold were placed in a hot press and kept at 70°C for 120 minutes to ensure the curing conditions of the adhesive. After curing was completed, the adhesive was removed from the mold. Thus, test samples of the butt joint shown in Figure 3 were produced. Additionally, the parameters used in the experimental study are given in Table 2 and 3 samples were produced from each parameter.



Figure 3: Examples of adhesive-joined butt joint samples.

Table 2. Parameters used in the experimental study.

Code	0.5% wt. nanostructure added silane coating	1% wt. nanostructure added adhesive
A-1	-----	-----
A-2	-----	GO
A-3	-----	OC
A-4	-----	TiO ₂
A-5	-----	Al ₂ O ₃
A-6	GO	-----
A-7	OC	-----
A-8	TiO ₂	-----
A-9	Al ₂ O ₃	-----
A-10	GO	GO
A-11	OC	OC
A-12	TiO ₂	TiO ₂
A-13	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

The tensile test of adhesive joints was performed on a computer-controlled Instron-5982 (USA) universal tensile device at a tensile speed of 1 mm/min. In addition, gauge length was drawn on the sample to obtain more precise displacement data with a video extensometer during the test. The tensile test procedure was applied to the butt adhesive joints, and the average damage loads and damage surfaces of the joints were obtained. Additionally, joint test results with and without nanostructure additives are explained with scanning electron microscopic (SEM FEI-Quanta 250) analysis and fracture surface morphology.

FINDINGS and DISCUSSION

In the presented study, the surface of the bonded aluminum material was coated with GO, OC, TiO₂ and Al₂O₃ nanostructure-doped silane solution. The silane solution can react with the hydroxyl group on the aluminum surface at temperatures of 100°C and above, forming a covalent bond at the interface and forming a smooth film on the aluminum surface. When the SEM analyzes taken from the coating surfaces given in Figure 4 were examined, the nanostructures were coated on the aluminum surface as a thin film by dipping method in the samples coated with GO nanostructure-doped silane solution (Figure 4a). In addition, it is understood that the GO nanostructure is distributed homogeneously in the silane solution and is coated almost homogeneously on the aluminum surface.

It is seen that in the surface coating with the OC nanostructure-doped silane solution given in Figure 4 b, the nanostructures are completely distributed on the surface and the nanostructures are homogeneous in the thin film coating. However, in the coating with TiO₂ nanostructure-doped silane solution, the distribution of nanostructures was relatively uneven and partial agglomeration occurred (Figure 4c). In addition, it is understood from the SEM analysis given in Figure 4d that the nanostructures are not

distributed homogeneously on the surfaces coated with Al_2O_3 nanostructure-doped silane solution and therefore the coating does not form an even film layer on the surface.

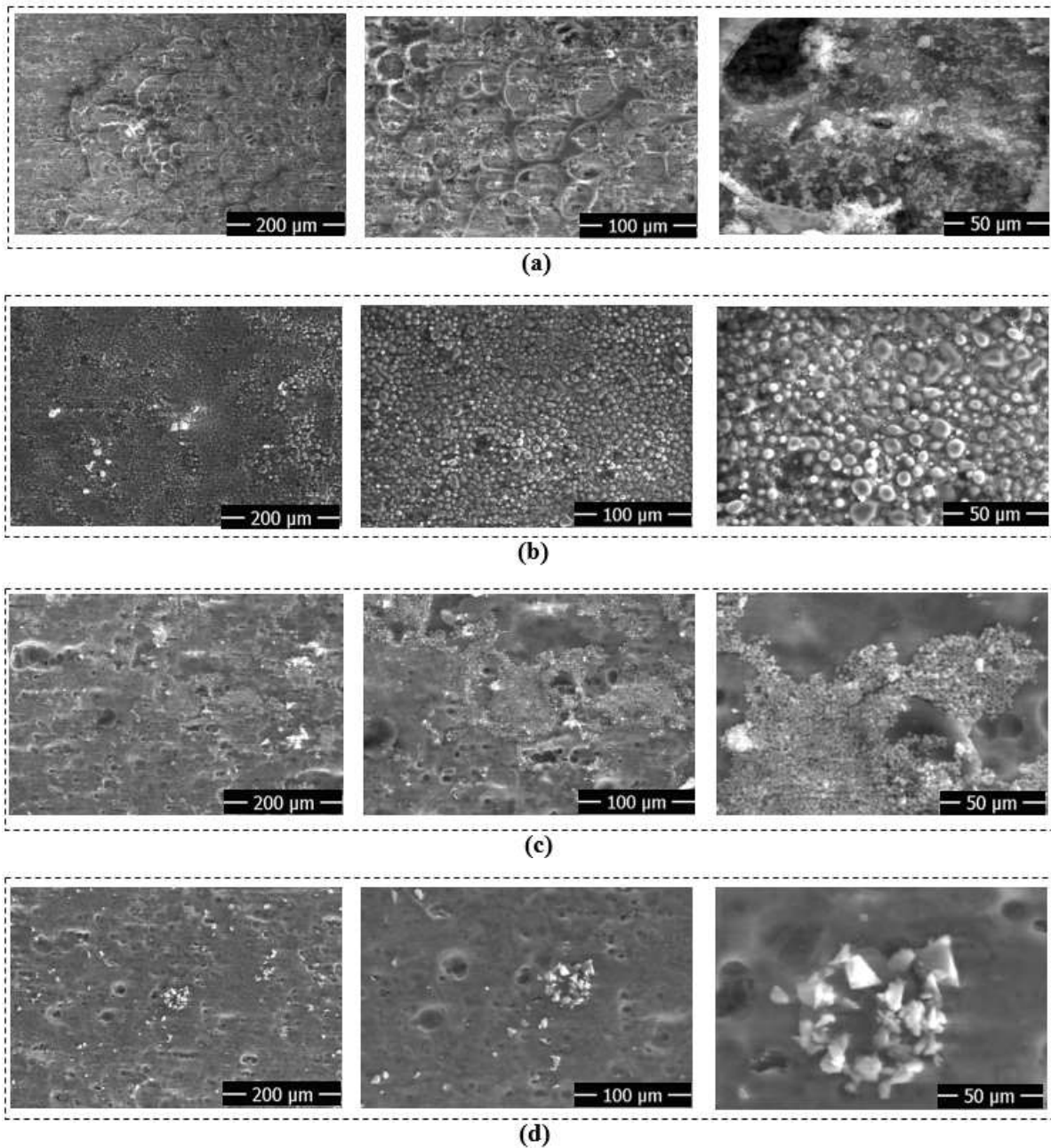


Figure 4: SEM images of aluminum surfaces made with nanostructure-doped silane solution, a) GO nanostructure doped, b) OC nanostructure doped, c) TiO_2 nanostructure doped, d) Al_2O_3 nanostructure doped.

In butt joints joined with adhesive, the aluminum surface was coated with four different nanostructure-added silane solutions, and the tensile test results of the joints joined with nanostructure-added adhesive are given in Figure 5. While obtaining these data, three samples for each parameter were tested and average values were taken. Compared to the basic joint type (A-1) without nanostructure additives and without surface coating given in Figure 4, the strength performance of joints (A-2 or A-3) combined with adhesive with 1% GO or OC nanostructure additive by weight increases by approximately 44%. However, this increase in joint performance is approximately 31% in the joints combined with 1% TiO_2 nanostructure added adhesive by weight (A-4) and approximately 6% in the joints combined with 1% Al_2O_3 nanostructure added adhesive (A-4). It can be said that this improvement in GO nanostructure-added bonding joints is due to the high strength of GO, the size of its specific surface area (increasing

the interfacial interaction of epoxy and GO by increasing mechanical locking) and the formation of covalent bonds with epoxy due to the oxygen functional groups on its surface. In addition, the improvement in OC nanostructure-added joints can be associated with the nature and effectiveness of the interactions between polymer chains and clay plates due to the surface properties of nanoclays. It can be said that the local positive charge and long hydrophobic chains in the clay plates have a decisive role in changing the mechanical properties of the adhesive [14-15]. It can be said that the improvement in TiO₂ nanostructure-added adhesive joints is due to the nanostructure forming a good interface with epoxy due to its large surface area and oxygen functional groups on its surface. However, adding Al₂O₃ nanostructure to the adhesive has a minimal effect on the joint performance, and the reason for this is that the nanoparticles do not mix homogeneously in the epoxy and therefore may cause agglomerations.

Not adding nanostructure to the adhesive, but simply coating the surface of the bonded material with nanostructure-added silane solution improves the joint performance. When the damage loads are examined according to the control sample (A-1) given in Figure 4, the strength of the GO nanostructure-added silane solution -coated joint (A-6) is approximately 25% and the strength of the OC nanostructure-added silane solution-coated joint (A-7) is approximately 18%. increasing. However, when TiO₂ nanostructure-doped silane solution (A-8) is used in the surface coating, this increase in joint performance is approximately 35%. An important point here is that while the strength of the joints (A-9) coated with Al₂O₃ nanostructure-doped silane solution increases by approximately 9%, only adding Al₂O₃ nanostructure to the adhesive (A-5) increases the joint strength by approximately 6%. This situation can be explained as follows. The silane solution on the surface of the bonded parts contains amine groups and can increase the wettability of the epoxy on the aluminum surface. It can also create strong intermolecular forces with the polymer in the epoxy.

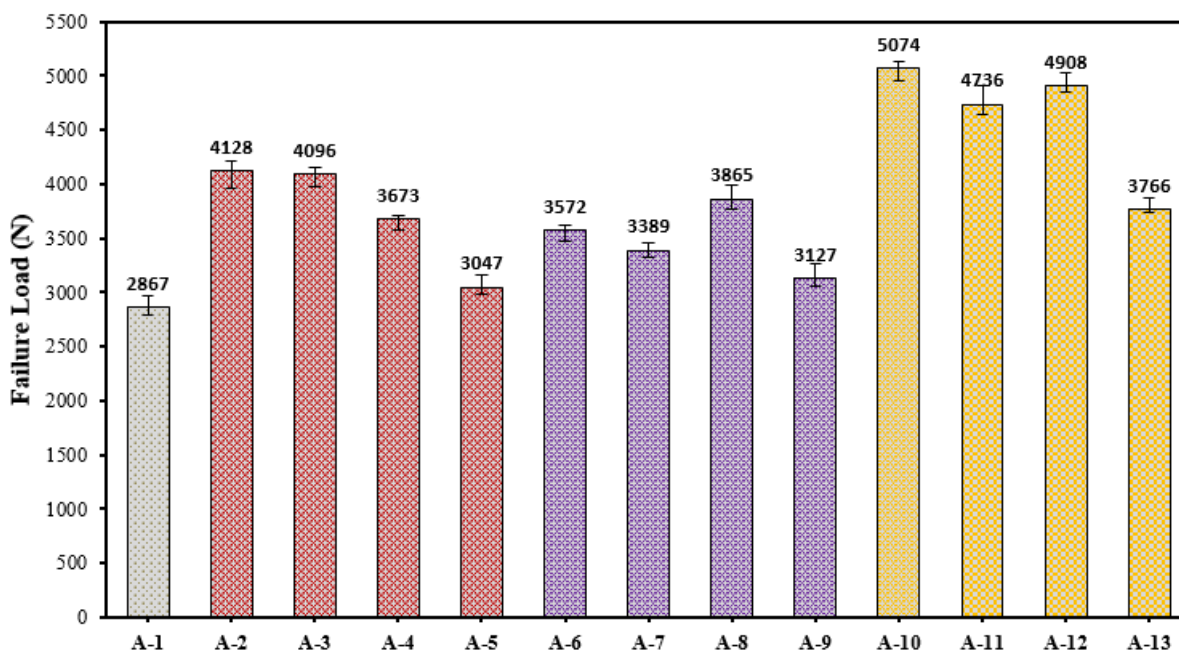


Figure 5. Average damage loads obtained from the experimental study.

Additionally, when the damage loads of the joints where both the surface of the aluminum was coated with nanostructure-doped silane solution and 1% nanostructure by weight was added to the adhesive were examined (Figure 4), the damage loads of the joints were 78% in GO-layered joints (A-10), 65% in OC-layered joints (A-11), 71% in TiO₂-layered joints (A-12) and 71% in Al₂O₃-layered joints (A-13) joints increase by 31%. Coating the surfaces of aluminum parts with nanostructure-added silane increases the adhesion's adhesion to the surface, while adding nanostructure to the adhesive improves the performance of the adhesive. The combination of these two conditions maximizes joint performance. In addition, the homogeneous distribution of nanostructures in epoxy, the large surface area of nanostructures and the interaction between functional groups and epoxy are the most important reasons that affect the joint performance.

In adhesive joints, fracture damage modes occurring after testing are defined in the ISO 10365 [16] standard. According to this standard, the rupture occurring at the interface of the adhesive and the aluminum material is defined as adhesion damage, the rupture occurring at the interface of the adhesive layer is defined as cohesion damage, and the combination of these two damage modes is defined as mixed mixed-mode damage. When the damage surfaces given in Figure 6 are examined, a mixed damage mode (adhesion and cohesion) occurs in the joint without nanostructure additive (A-1), while cohesion occurs in the bonding joints with GO, CO and TiO₂ nanostructure additives (A-2, A-3 and A-4). damage mode occurs. However, both rough and mixed damage modes occur in Al₂O₃ nanostructure-added adhesive joints (A-5). The formation of a cohesion damage mode in adhesive joints means that the ability of the adhesive to adhere to the aluminum surface increases, and this can be said to be the reason for the increase in joint performance. However, it is understood that the mixed damage mode in the A-5 joint type is consistent with the decrease in the damage load shown in Figure 5.

Additionally, when the fracture surfaces of the joints coated with nanostructure-doped silane solution (A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12 and A-13) were examined, it was seen that the silane solution did not separate from the aluminum surface. and the damage appears to occur at the adhesive interface. This can be understood from the mixed damage mode, where the coating adheres well to the surface and the adhesive interacts well with the silane solution. This can be said to be the reason for the increase in the performance of the joint.

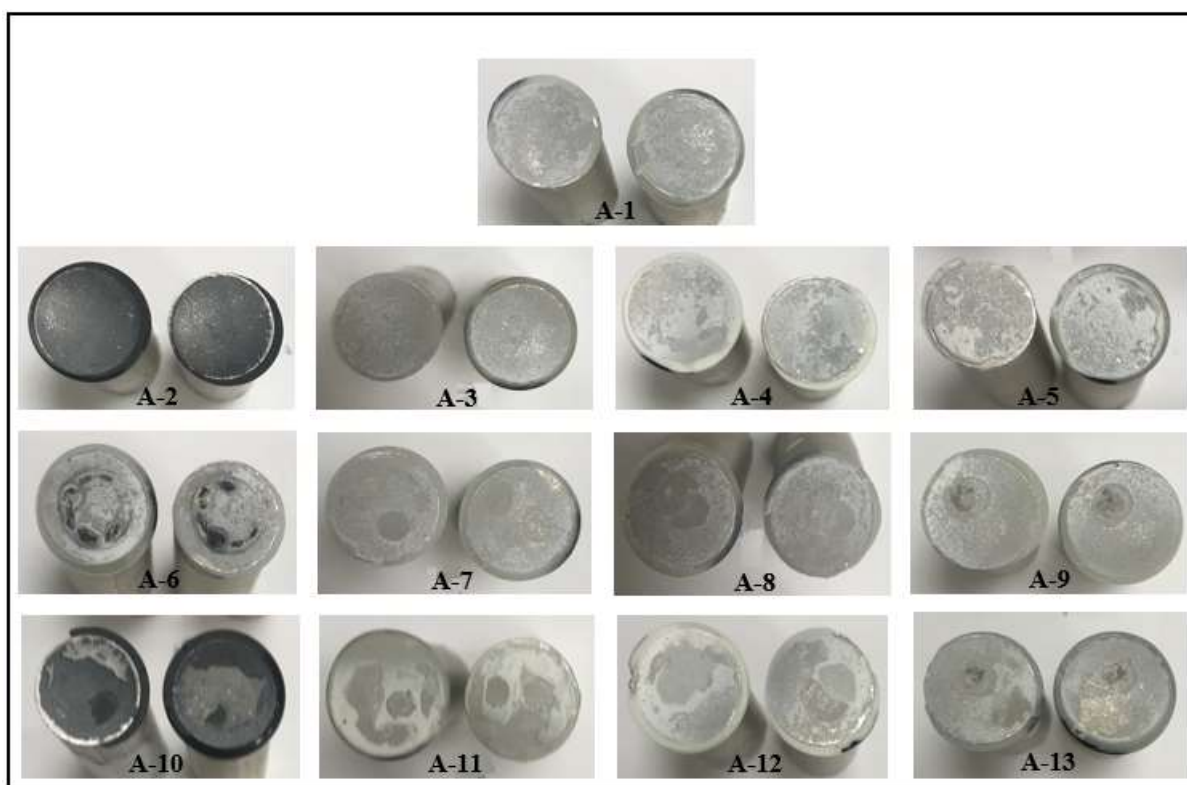


Figure 6. Fracture surfaces of butt joints after the tension test.

CONCLUSION

In the presented study, different types of nanostructure-added silane coating methods and nanostructure-added adhesives were used on the bonded surface to increase the interfacial bond strengths between the adhesive and the bonded material. The nanostructures were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in methanol/water, and the aluminum surfaces were coated by dipping into the solution. In addition, butt joint samples were produced by adding 1% nanostructures by weight to the adhesive and were subjected to tensile testing to examine the joint performance, and the results obtained after application were;

According to SEM analysis taken from aluminum surfaces, it was seen that the GO nanostructure was distributed homogeneously in the silane solution and the coating formed a thin film on the surface. This

is also valid for surface coating with OC nanostructure-doped silane solution. However, it has been observed that the nanostructures are not distributed homogeneously on the surfaces coated with Al_2O_3 nanostructure-doped silane solution and therefore the coating does not form an even film layer on the surface.

In adhesive joints with only 1% nanostructure additive by weight without coated aluminum surfaces, the performance of the joint increases between approximately 6% and 44%, depending on the type of nanostructure. The performance of joints whose aluminum surfaces are coated with a nanostructure-added silane solution and bonded with an adhesive without nanostructure additives increases between approximately 9% and 35%. This situation reveals the effect of the nanostructure-doped silane solution on the joint performance.

In addition, the fact that the aluminum surfaces are coated with nanostructure-added silane solution and the adhesive is nanostructure-added maximizes the performance of the joint. In this case, the increase in the strength of the joint occurs between 31% and 78%.

The data obtained from the experimental study are quite compatible with the SEM images taken from the adhesive and the results obtained from the damage surfaces of the joints.

REFERENCES

- [1] Sihn, S., Ganguli, S., Roy, A.K., Qu, L., ve Dai, L. Enhancement of through-thickness thermal conductivity in adhesively bonded joints using aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 68, 658-665, 2008.
- [2] Hsiao, K.T. Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites, *Nanotechnology*, 14, 7, 791-793, 2003.
- [3] Park, S.W., Kim, B.C., ve Lee D.G. Tensile strength of joints bonded with a nano-particle- reinforced adhesive, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 1, 95-113, 2009.
- [4] Akpınar, S. ve Ozel, A. Experimental and numerical determination of the thermal cycle performance of joints obtained with nanostructure-doped nanocomposite adhesives, *Composites Part B: Engineering*, 174, Article 106959, 2019.
- [5] Akpınar, I.A., Gurses, A., Akpınar, S., Gultekin, K., Akbulut, H. ve Ozel, A. Investigation of mechanical and thermal properties of nanostructure-doped bulk nanocomposite adhesives, *The Journal of Adhesion*, 94, 847-866, 2018.
- [6] Akpınar, S. ve Akpınar, I.A. Effect of nanostructured reinforcement of adhesive on thermal cycling performance of a single-lap joint with composite adherends, *Composites Part B: Engineering*, 175, Article 107106, 2019.
- [7] Wanag A., Sienkiewicz A., Rokicka-Konieczna P., Kusiak-Nejman E., Morawski AW. Influence of modification of titanium dioxide by silane coupling agents on the photocatalytic activity and stability, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, Article 103917, 2020.
- [8] Cheng F., Sajedina S.M., Kelly S.M., Leeb A.F., Kornherr A. UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO_2 nanoparticles, *Carbohydrate*, 114; 246-252, 2014.
- [9] Arabpour, A., Shockravi, A.; Rezaia, H.; Farahati, R. Investigation of Anticorrosive Properties of Novel Silane-functionalized polyamide/GO Nanocomposite as Steel Coatings. *Surf. Interfaces*. 2020, 18, 100453.
- [10] Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B.; Shahrabi, T. Corrosion Protection and Adhesion Properties of the Epoxy Coating Applied on the Steel Substrate Pre-treated by a Sol-gel Based Silane Coating Filled with Amino and Isocyanate Silane Functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 439, 45–59.
- [11] Gürses, A., Açıkıldız, M., Yolcu, H. H. 2009. Hidrofobik organokil. Patent No. TR 2009 03106 B.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

- [12] Çalık, A., Akpınar, S., The effect of fiber length and structure on joint strength in bonded joints with fiber-reinforced composite adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 124, Article 103365, 2023.
- [13] Akpınar, S., Akbulut, H., Özel, A., Avinç Akpınar, İ., Kanar, B. Improving the Thermal Cycle Performance of Structural Adhesives Used in Aerospace with Carbon Nanostructure Additives, Tubitak, Project number 114M408, 2018.
- [14] Avinc Akpınar, I., Gultekin, K., Akpınar, S., Gürses, A., Ozel, A. An Experimental Study on Composite Adhesives Reinforced with Different Types of Organo-Clays, *The Journal of Adhesion*, 94,124-142, 2018.
- [15] Avinc Akpınar, I., Gürses, A., Akpınar, S., Gultekin, K., Akbulut, H., Ozel, A. Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Nanostructure-Doped Bulk Nanocomposite Adhesives, *The Journal of Adhesion*, 94,847-866, 2018.
- [16] ISO 10365, Adhesives-Designation of main failure patterns, 1992(E).

GÜNEŞ ENERJİ SANTRALLERİNDE DC GÜÇ ARTIŞI VE KAYIPLARIN ETKİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

EVALUATION OF THE EFFECTS OF DC POWER INCREASE AND LOSSES IN SOLAR POWER PLANTS

Abdullah BARLIK

İleri Teknolojiler Programı, Enerji Kaynakları ve Yönetimi Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir/TÜRKİYE

Prof. Dr. Özlem ONAY

Eskişehir Teknik Üniversitesi, PMYO, Eskişehir/TÜRKİYE

ÖZET

Güneş enerji santrallerinde kayıpların oluşması kaçınılmazdır, ancak daha iyi tasarlanmış sistemler ve gelişmiş teknolojiler sayesinde bu kayıplar azaltılabilir. Güneş enerji santrallerinde DC güç artışı, panellerdeki güneş ışığına maruz kalma süresine, panel verimine ve panel sayısına bağlıdır. Panel sayısının artırılmasıyla, ağa bağlı olan DC güç artar. Panel veriminin artırılması ve güneş ışığına maruz kalma süresinin artması da DC güç artışını etkiler. Güneş panellerinin verimliliği, inverterlerdeki kayıplar, kablo ve trafolardaki kayıplar, çevre koşulları ve panellerin yüzeyindeki kirlilik, güneş enerji santrallerindeki kayıpların ana nedenleridir ve güç artışı bu kayıplarda artışa neden olabilir. DC kurulu güçleri farklı olan santrallerin güç kayıplarına olan etkileri, yenilenebilir enerji sektöründe fotovoltaik (PV) sistemlerin tasarımı, simülasyonu ve analizinde kullanılan profesyonel bir yazılım olan PVSYT programı kullanılarak gösterilebilir ve uygun DC/AC oranları belirlenerek sistemden en yüksek verim alınacak koşullar elde edilebilir. Yapılan bu çalışmada, Eskişehir ili Çifteler ilçesinde bulunan lokasyonunda PVSYT simülasyon programı kullanılarak, DC güçleri 1.1, 1.2 ve 1.3 MWp olan ve çıkış güçleri 999 KWe olarak sınırlandırılan (PV modül) bağlantılarının kıyaslaması yapılmıştır. Belirlenen DC güçleri için simülasyon programı kullanılarak optimum güç değerleri, maliyetleri ve fizibilite kıyaslamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum güç değerleri olan Güneş Enerji Santrali tasarımı yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, nominal DC güç oranı AC gücün 1,2 katı olduğunda en uygun kayıp ve maliyetin olduğu belirlenmiş ve bu değer en optimum düzey olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anatar Kelimeler: Güneş Enerjisi Santralleri, Performans Oranı, Solar enerji, Fotovoltaik

ABSTRACT

It is inevitable that losses occur in solar power plants, but these losses can be reduced thanks to better designed systems and advanced technologies. DC power increase in solar power plants depends on the sunlight exposure time on the panels, panel efficiency and the number of panels. By increasing the number of panels, the DC power connected to the network increases. Increasing panel efficiency and increasing sunlight exposure time also affect DC power increase. The efficiency of solar panels, losses in inverters, losses in cables and transformers, environmental conditions and pollution on the surface of the panels are the main reasons for losses in solar power plants, and an increase in power may cause an increase in these losses. The effects of power plants with different DC installed powers on power losses can be demonstrated using the PVSYT program, which is a professional software used in the design, simulation and analysis of photovoltaic (PV) systems in the renewable energy sector, and the conditions that will yield the highest efficiency from the system can be obtained by determining the appropriate DC/AC ratios. In this study, the PVSYT simulation program was used in the location in Çifteler district

of Eskişehir province. A comparison was made between (PV module) connections with DC powers of 1.1, 1.2 and 1.3 MWp and output powers limited to 999 KWe. Optimum power values, costs and feasibility comparisons were made using the simulation program for the determined DC powers, and a Solar Power Plant design with optimum power values was made in line with the results obtained. As a result of the study, it was determined that the most appropriate loss and cost was when the nominal DC power ratio was 1.2 times the AC power and it was concluded that this value was the most optimum level.

Keywords: Solar Power Plants, Performance Rate, Solar energy, Photovoltaic

1. GİRİŞ

Güneş enerji santrallerinde, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülürken çeşitli kayıplar oluşur. Birincil kayıplar olarak ifade edilen bu kayıplar, sistemde yer alan bileşenlerin verimliliğinden, güneş ışınlarının dağılımından, hava koşullarından ve diğer faktörlerden etkilenir. Bu kayıplarda en etkin olan parametre güneş panellerinin verimliliğidir. Panellerdeki güneş hücreleri, güneş ışınlarını elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılır. Ancak, ışınların dik açıyla düşmemesi, bulutlu havalarda azalması veya panel yüzeylerindeki kirlilik gibi durumlar, panellerin verimliliğini azaltır.

İkincil kayıplar ise invertörler de oluşan kayıplardır. İvertörler, panellerden gelen doğru akımı alternatif akıma dönüştürür. Ancak, bu dönüşüm sırasında bazı enerji kayıpları oluşur. Ayrıca, invertörlerin verimliliği de sistemden sistem değişebilir.

Üçüncül kayıplar ise, güneş enerji santrallerinde kullanılan kablolardan ve trafolarla oluşan kayıplardır. Bu kayıplar, kablo direncine ve trafonun verimliliğine bağlıdır. Güneş enerji santrallerindeki güç artışı, bazı kayıpların oluşmasına neden olur. Bu kayıplar şunları içerebilir:

Sıcaklık kayıpları: Güneş enerji santrallerindeki fotovoltaik (PV) paneller, güneş ışınlarını emerek elektrik üretir. Bu, panellerin sıcaklıklarının artmasına neden olur ve bu da verimliliklerini etkiler. Panellerin sıcaklığı arttıkça, elektrik üretimi azalır.

Kablo kayıpları: Güç artışıyla birlikte kablo kayıpları da oluşur. Kablo uzunluğu arttıkça, elektrik direnci artar ve bu da enerji kaybına neden olur. Bu kayıpların azaltılması için, daha kalın kabloların kullanılması gerekir.

Çevre koşulları: Güneş enerji santralleri, güneş ışınlarına maruz kalmaları gerektiği için, açık hava koşullarına maruz kalırlar. Çevre koşulları, güneş enerjisi üretim verimliliğini etkileyebilir. Özellikle bulutlu veya yağışlı havalarda, az güneş ışığı nedeniyle elektrik üretimi düşer.

Panellerin yüzeyindeki kirlilik: Güneş enerji santrallerindeki PV paneller, toz, çamur, yapraklar ve kuş pisliği gibi kirliliklere maruz kalabilirler. Bu kirlilikler, panellerin yüzeyinde birikerek, güneş ışınlarının panellere ulaşmasını engeller ve üretim verimliliğini etkiler.

İvertör kayıpları: Güneş enerjisi santrallerinin elektrik üretimi, invertörler aracılığıyla gerçekleştirilir. Elektrik enerjisi, DC formunda PV panellerden gelirken, invertörler tarafından AC formuna dönüştürülür. Ancak bu dönüşümde de enerji kayıpları meydana gelir.

Bu nedenlerle, güç artışı ile birlikte, güneş enerji santrallerindeki kayıplar artabilir. Ancak, daha gelişmiş teknoloji ve daha iyi tasarlanmış santraller sayesinde, kayıpların azaltılması mümkündür. Yapılan çalışmada DC kurulu güçleri farklı olan santrallerin kayıplara olan etkileri PVSYSY programıyla desteklenerek gösterilecektir.

2. YÖNTEM VE KULLANILAN PARAMETRELER

PV sistemlerin analizinde kullanılan birçok simülasyon programı bulunmaktadır ancak yapılan araştırmalar sonucunda PVsyst programının geniş seçim yelpazesi, hızlı ulaşım imkânı, kayıpların detaylı olarak sisteme aktarılabilmesi, gölgeleme kayıplarının tespit edilebilmesi, ekonomik analiz yapılabilmesi gibi avantajları nedeniyle tercih edildiği belirtilmektedir. (1) Cenevre Üniversitesi

tarafından geliştirilmiş olan PVsyst ile şebekeye bağlı ve bağımsız fotovoltaik (PV) sistemlerin tasarımı, simülasyonu ve analizi ile birlikte pompa ve DC üretim sistemlerinin tasarımı da yapılabilmektedir. Bu yazılım, güneş ışınımı, modül ve invertör performansı, mevsimsel değişimler, gölgeleme ve elektrik ağı bağlantısı gibi birçok parametreyi dikkate alarak sistemin performansını tahmin edebilir. PVsyst aynı zamanda maliyet analizi ve PV sistemi kurulumu için gerekli ekipman ve malzemelerin belirlenmesine de olanak sağlayan bir programdır. Bu özellikleri ile PVsyst, yenilenebilir enerji sektöründe sıklıkla kullanılan bir programdır. Yapılan çalışmada:

- Eskişehir ili Çifteler ilçesinde bulunan lokasyon için PV modül yerleşimi: arazi tipi şebeke bağlantılı sabit açılı 25 derece eğimli ve 10 derece azimut açısı olarak seçilmiştir.
- Tasarım lokasyonu için PV modül seçimi HT-SAAE 60-156P 265W olarak belirlenmiştir.
- Sistem analizinde İntertör (evirici) olarak Huawei 36 KTL-M3 modeli seçilmiştir.
- 2017 yılı Lisanssız Elektrik Üretim yönetmeliği gereğince İntertör (evirici) çıkış gücü 999 KWe olarak sınırlandırılmıştır.

3. TASARIM VE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Güneş enerji santrallerinde DC güç artışı, panellerin güneş ışığına maruz kalma süresine, panel verimine ve panel sayısına bağlıdır. Panel sayısının artırılmasıyla, ağa bağlı olan DC güç artar. Panel veriminin artırılması ve güneş ışığına maruz kalma süresinin artması da DC güç artışını etkiler. Ayrıca, daha büyük boyutlu iletkenlerin kullanılması, güç kayıplarını azaltarak DC güç artışına katkıda bulunabilir.

3.1. DC Kurulu Gücü 1102 KWp (1. Tasarım) GES Proje Özeti ve Oluşan Kayıpların Belirlenmesi

Eskişehir ili Çifteler ilçesinde bulunan 4158 adet 265W'lık panel ile oluşturulan proje özeti aşağıda verilmiştir.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Proje özeti					
Coğrafi konum	Konum		Proje ayarları		
Çifteler	Enlem	39.40 °N	Albedo	0.20	
Turkey	Boylam	31.06 °E			
	Rakım	886 m			
	Saat dilimi	UTC+3			
Hava durumu verileri					
Çifteler					
Meteonorm 8.1 (2003-2013), Sat=% 100 - Sentetik					

Sistem özeti					
Şebekeye bağlı sistem	3B sahne tanımlanmadı, gölgelemesiz				
Yıl no 10 için simülasyon					
Kolektör düzleminin yönlendirmesi	Yakın gölgelemeler	Kullanıcı ihtiyaçları			
Sabit düzlem	Gölgelemesiz	Sınırsız yükleme (şebeke)			
Eğimi/Azımut	25 / 10 °				
Sistem bilgisi					
PV alanı					
Panelli sayısı	4158 adet	İnvertör	Öge sayısı 27.8 adet		
Toplam nom. güç	1102 kWp	Toplam nom. güç	999 kWac		
		Nom. güç oranı	1.103		

Sonuçların özeti					
Üretilen enerji	1634991 kWh/yıl	Üretilebilir	1484 kWh/KWp/yıl	Perf. oranı PR	79.33 %

İçindekiler	
Proje ve sonuçların özeti	2
Genel parametreler, Kolektör alanının özellikleri, Sistem kayıpları	3
Genel sonuçlar	4
Kayıplar diyagramı	5

Şekil 1: 1. Tasarım Proje Özeti

Şekil 1’de projenin özet sayfası görülmektedir. Burada projenin lokasyonu enlem, boylam bilgileri, projede kullanılacak ekipman bilgileri, sayıları gösterilmektedir. Bu proje lisansız üretim yönetmeliğine tabi olduğu için çıkış gücü 999 KWe ile sınırlandırıldığı bu kısımda belirtilmiştir.

Genel parametreler			
Şebekeye bağlı sistem		3B sahne tanımlanmadı, gölgelemesiz	
Kolektör düzleminin yönlendirmesi		Dizi ayarları	
Yönlendirme		3B sahne tanımlanmadı	
Sabit düzlem		Kullanılan modeller	
Eğim/Azimuth	25 / 10 °	Transpozisyon	Peraz
		Difüz	Peraz, Meteorom
		Circumolar	ayrı
Ufuk		Yakın gölgelemeler	
Ufuk tanımlanmadı		Gölgelemesiz	
		Kullanıcı ihtiyaçları	
		Sınırsız yüklenme (şebeke)	

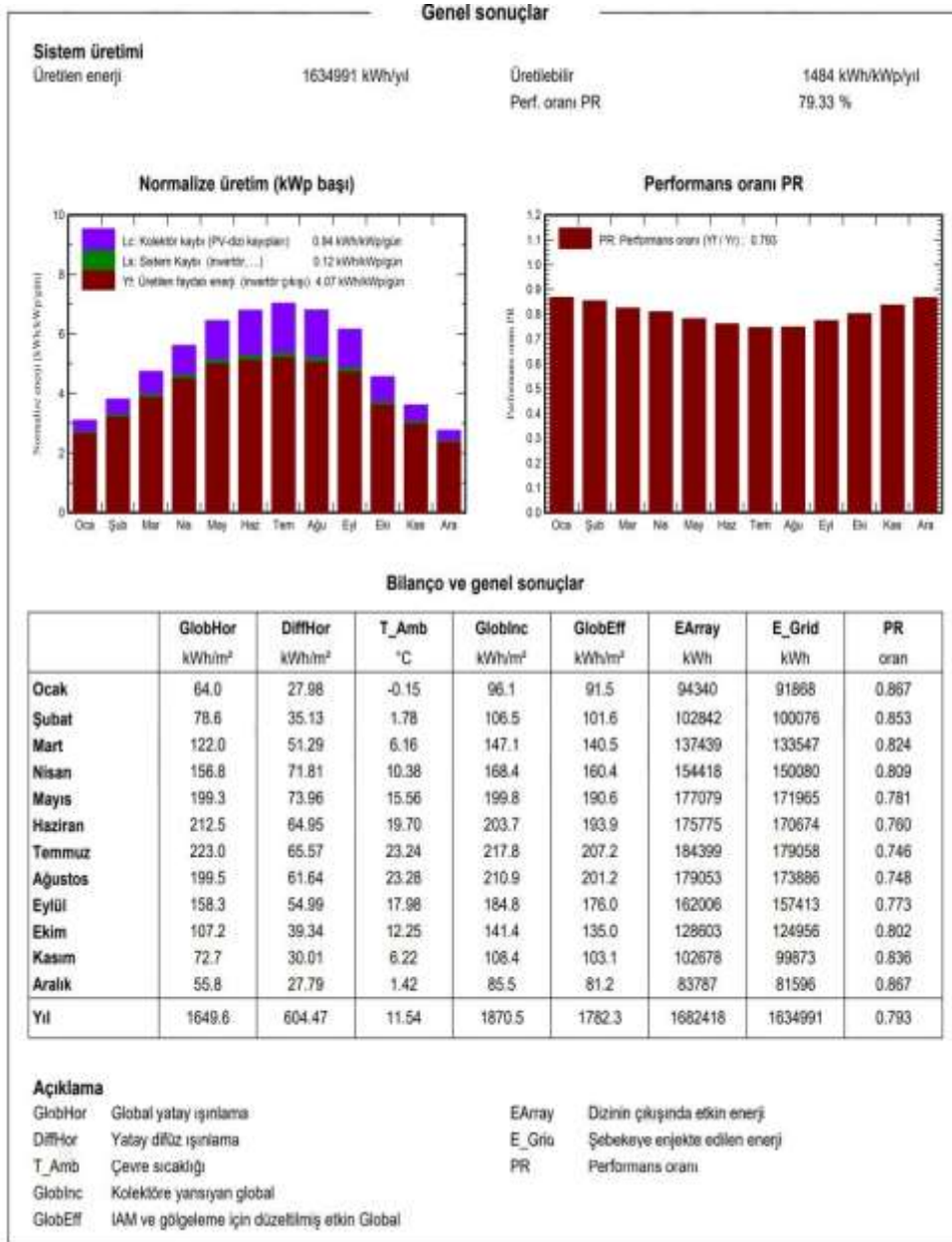
Kolektör alanının özellikleri			
PV modül		İnvertör	
Üretici	Generic	Üretici	Generic
Model	HT80-156P-265	Model	SUN2000-36KTL-M3-480V
(Orjinal PVsyst veritabanı)		(Orjinal PVsyst veritabanı)	
Birim gücü	265 Wp	Birim gücü	36.0 kWac
PV modül sayısı	4158 adet	İnvertör sayısı	111 * MPPT 25% 27.8 adet
Nominal (STC)	1102 kWp	Toplam güç	999 kWac
Modül	189 Zincir x 22 Seri	Çalışma gerilimi	200-1000 V
İşletme şartlarında (50°C)		Maks güç (T=40°C)	40.0 kWac
Pmpp	983 kWp	Nom. güç oranı (DC/AC)	1.10
U mpp	612 V	MPPT'ler arasında güç paylaşımı yok	
I mpp	1623 A		
Total PV gücü		İnvertör toplam gücü	
Nominal (STC)	1102 kWp	Toplam güç	999 kWac
Toplam	4158 modül	İnvertör sayısı	28 adet
Panel yüzeyi	6765 m ²		0.3 kullanılmıyor
Hücre yüzeyi	6129 m ²	Nom. güç oranı	1.10

Dizi kayıpları			
Alan kirlenmesi		Termal kayıp faktörü	
Kayıp oranı	2.0 %	Işınma göre modül sıcaklığı	
		Uc (sabit)	20.0 W/m ² K
		Uv (rüzgar)	0.0 W/m ² K/m/s
Seri diyot kaybı		Modül kalite kaybı	
Gerilim düşüşü	0.7 V	Kayıp oranı	-0.8 %
Kayıp oranı	0.1 STC'de%		
Modül ortalama degradasyon		IAM kayıp faktörü	
Yıl no	10	ASHRAE Parametre: IAM = 1 - bo (1/cos(i - 1))	
Kayıp faktörü	0.4 %/yıl	bo param.	0.05
Degradasyon nedeniyle uyumsuzluk			
Imp RMS dağılımı	0.4 %/yıl		
Vmp RMS dağılımı	0.4 %/yıl		
		DC kablolama kaybı	
		Global alan direnci	8.3 mΩ
		Kayıp oranı	1.5 STC'de%
		Modül uyumsuzluk kaybı	
		Kayıp oranı	2.0 MPP'de%

AC kablolama kaybı	
İnv. çıkışından enjeksiyon noktasına	
İnvertör gerilimi	480 Vac tri
Kayıp oranı	1.36 STC'de%
İnvertör: SUN2000-36KTL-M3-480V	
Kablo kesiti (28 İnv.)	Bakır 28 x 3 x 35 mm ²
Ortalama kablo uzunluğu	150 m

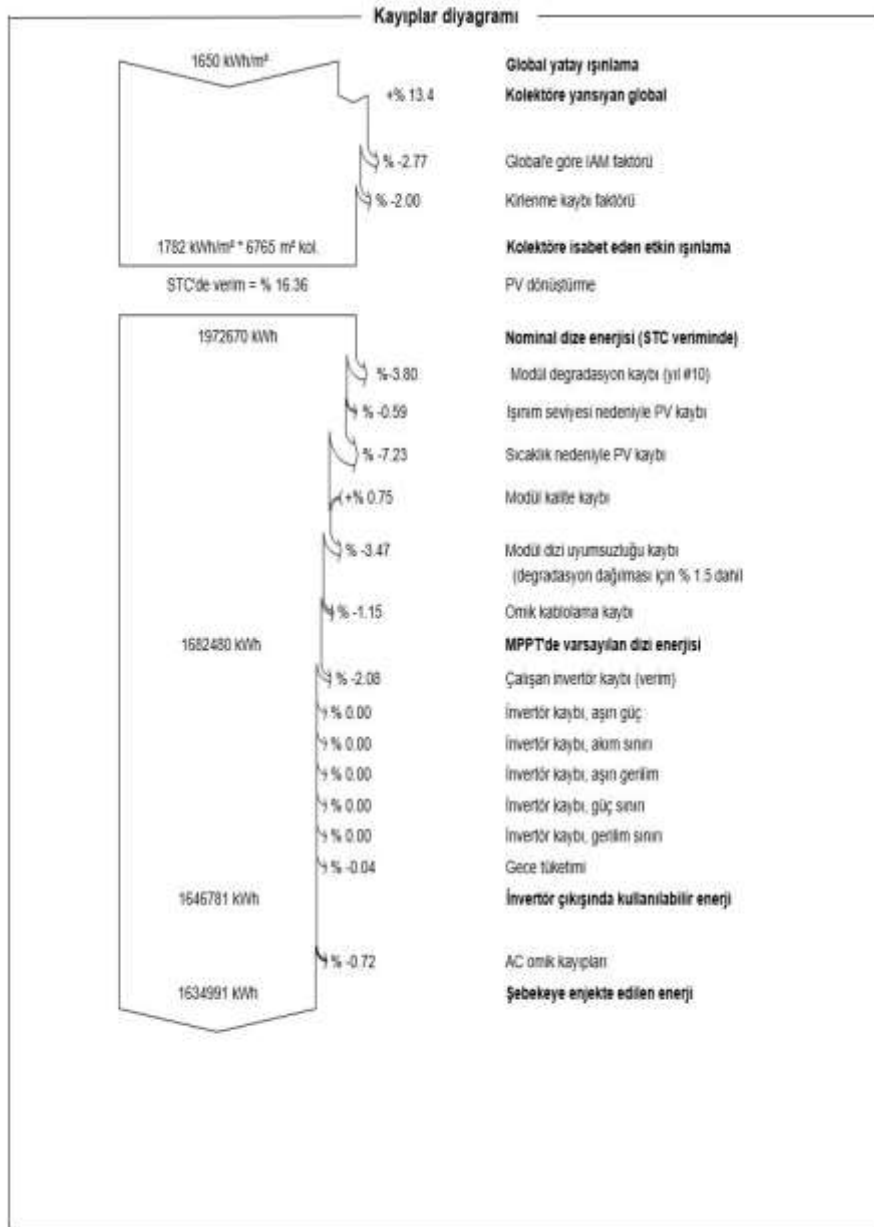
Şekil 2: 1. Tasarım Sistem Genel Parametreleri

Şekil 2’de Panel açıları ve azimut değeri (Güney eksenine olan açısı), Hava koşullarının hesaplanması için metronom sisteminden verilerin alındığını, Kullanılan PV Modül marka ve bilgilerini İnvertör marka model bilgilerini, Dizi (string) kayıplarını ve AC kablo kayıplarının hesaplaması gösterilmiştir.



Şekil 3: 1. Tasarım Genel Sonuçları

Şekil 3’de Program hesaplarına göre oluşturulan aylık ışınlam kaybı ve performans oranı (PR) tabloları gösterilmektedir. Buradan yaz aylarında PR oranları üretilen enerjinin artmasıyla kayıpların çoğalıp PR oranlarının düşüş yaptığı görülmüştür. Bunun nedeni ise yaz aylarında sıcaklığın artışından kaynaklanan PV modül kayıplarının artışıdır.



Şekil 4: 1. Tasarım Kayıp Diyagramı

Bu diyagramda sistemdeki oluşan bütün kayıpların yüzdesel oranda ifadeleri görülmektedir. Böylece santralde oluşan kayıpların hangi oranda olduğu ve üretim değeri üzerindeki etkisi program tarafından gösterilmektedir. Bu kayıplardan oluşan enerji üretim değerleri de hesaplanarak Şekil 4'de gösterilmiştir.

3.2. DC Kurulu Gücü 1201 KWp (2. Tasarım) GES Proje Özeti ve Oluşan Kayıpların Belirlenmesi

Eskişehir ili Çifteler ilçesinde bulunan 4532 adet 265W'lık panel ile oluşturulan proje özeti aşağıda verilmiştir.

Proje özeti			
Coğrafi konum Çifteler Turkey	Konum Enlem Boylam Rakım Saat dilimi	 39.40 °N 31.06 °E 886 m UTC+3	Proje ayarları Albedo 0.20
Hava durumu verileri Çifteler Meleonorm 8.1 (2003-2013), Sat=% 100 - Sentetik			

Sistem özeti			
Şebekeye bağlı sistem Yıl no 10 için simülasyon	3B sahne tanımlanmadı, gölgelemesiz		
Kolektör düzleminin yönlendirmesi Sabit düzlem Eğim/Azımut 25 / 10 °	Yakın gölgelemeler Gölgelemesiz	Kullanıcı ihtiyaçları Sınırsız yükleme (şebeke)	
Sistem bilgisi PV alanı Panel sayısı Toplam nom. güç		İnvertör Öge sayısı Toplam nom. güç Nom. güç oranı	 27.8 adet 999 kWac 1.202

Sonuçların özeti			
Üretilen enerji	1781646 kWh/yıl	Üretilebilir	1483 kWh/kWp/yıl
		Perf. oranı PR	79.31 %

İçindekiler	
Proje ve sonuçların özeti	2
Genel parametreler, Kolektör alanının özellikleri, Sistem kayıpları	3
Genel sonuçlar	4
Kayıplar diyagramı	5

Şekil 5: 2. Tasarım Sistem Proje Özeti

Şekil 5’de Projenin özet sayfası görülmektedir. Burada projenin lokasyonu enlem, boylam bilgileri, projede kullanılacak ekipman bilgileri, sayıları gösterilmektedir. Bu proje lisansız üretim yönetmeliğine tabi olduğu için çıkış gücü 999 Kwe ile sınırlandırıldığı bu kısımda belirtilmiştir. 1. Tasarıma göre değişiklik Toplam nominal güç değerinde ve PR oranında olmuştur.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Genel parametreler			
Şebekeye bağlı sistem		3B sahne tanımlanmadı, gölgelemesiz	
Kolektör düzleminin yönlendirmesi		Dizi ayarları	
Yönlendirme		3B sahne tanımlanmadı	
Sabit düzlem		Kullanılan modeller	
Eğimi/Azimuth	25 / 10 °	Transpozisyon Perez Difüz Perez, Meteorom Circumsolar aydı	
Ufuk		Yakın gölgelemeler	
Ufuk tanımlanmadı		Gölgelemesiz	
		Kullanıcı ihtiyacı	
		Sınırsız yükleme (şebeke)	

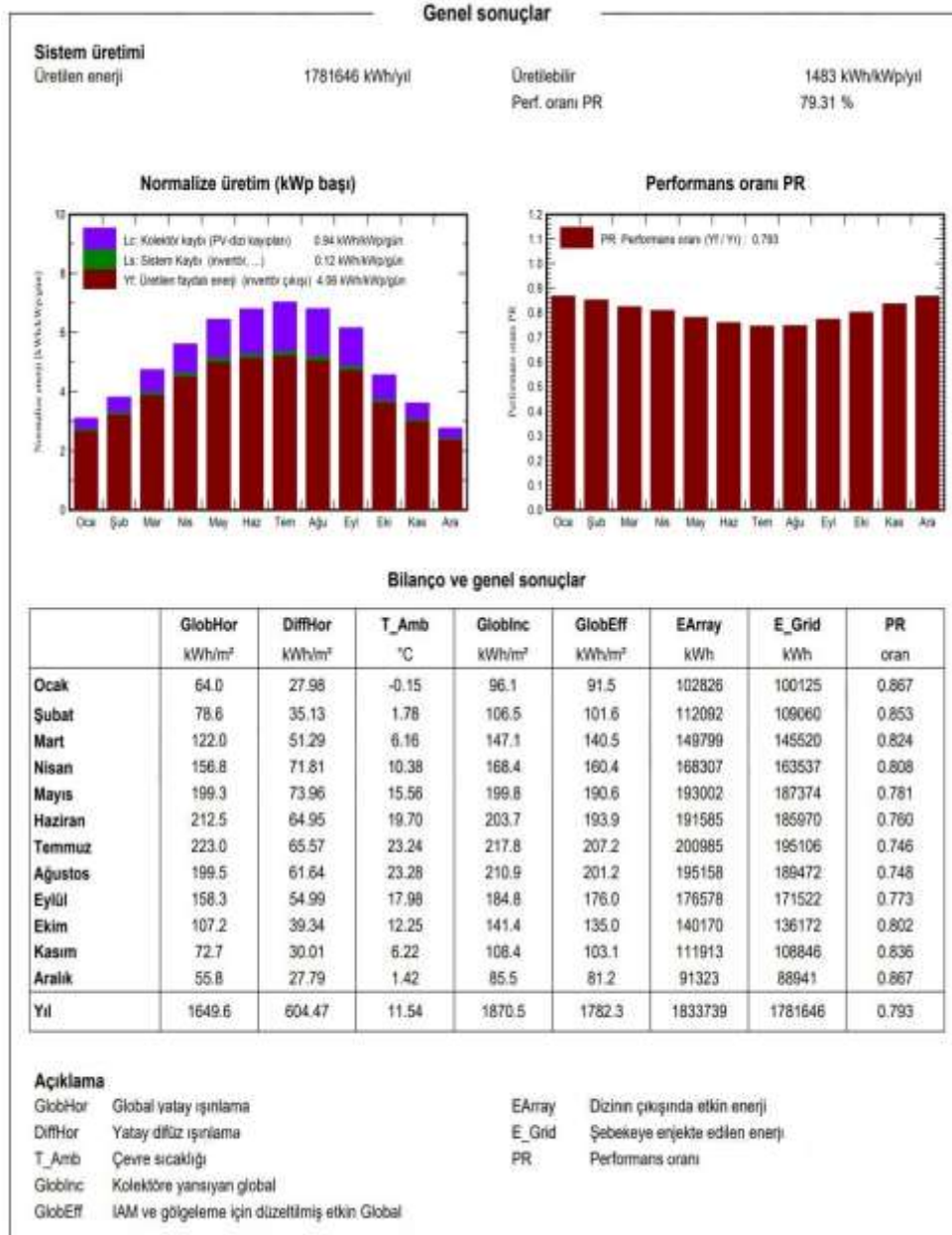
Kolektör alanının özellikleri			
PV modül		İnvertör	
Üretici	Generic	Üretici	Generic
Model	HT60-156P-265	Model	SUN2000-36KTL-M3-480V
(Orijinal PVsyst veritabanı)		(Orijinal PVsyst veritabanı)	
Birim gücü	265 Wp	Birim gücü	36.0 kWac
PV modül sayısı	4532 adet	İnvertör sayısı	111 * MPPT 25% 27.8 adet
Nominal (STC)	1201 kWp	Toplam güç	999 kWac
Modül	206 Zincir x 22 Seri	Çalışma gerilimi	200-1000 V
İşletme şartlarında (50°C)		Maks güç (>=40°C)	40.0 kWac
Primp	1082 kWp	Nom. güç oranı (DC:AC)	1.20
U mpp	612 V	MPPT'ler arasında güç paylaşımı yok	
I mpp	1768 A		
Total PV gücü		İnvertör toplam gücü	
Nominal (STC)	1201 kWp	Toplam güç	999 kWac
Toplam	4532 modül	İnvertör sayısı	28 adet
Panel yüzeyi	7373 m ²	0.3 kullanılmıyor	
Hücre yüzeyi	6681 m ²	Nom. güç oranı	1.20

Dizi kayıpları			
Alan kirlenmesi		Termal kayıp faktörü	
Kayıp oranı	2.0 %	Işınma göre modül sıcaklığı	
		Uc (sabit)	20.0 W/m ² K
		Uv (ritüzel)	0.0 W/m ² K/mis
Seri diyot kaybı		Modül kalite kaybı	
Gerilim düşüşü	0.7 V	Kayıp oranı	-0.8 %
Kayıp oranı	0.1 STC'de%	Modül uyumsuzluk kaybı	
Modül ortalama degradasyon		Kayıp oranı	2.0 MPP'de%
Yıl no	10	IAM kayıp faktörü	
Kayıp faktörü	0.4 %/yıl	ASHRAE Parametre: IAM = 1 - bo (1/cos(-1)	
Degradasyon nedeniyle uyumsuzluk		bo param.	0.05
Imp RMS dağılımı	0.4 %/yıl		
Vmp RMS dağılımı	0.4 %/yıl		

AC kablolama kaybı	
İnv. çıkışından enjeksiyon noktasına	
İnvertör gerilimi	480 Vac tri
Kayıp oranı	1.48 STC'de%
İnvertör: SUN2000-36KTL-M3-480V	
Kablo kesiti (28 Inv.)	Bakır 28 x 3 x 35 mm ²
Ortalama kablo uzunluğu	150 m

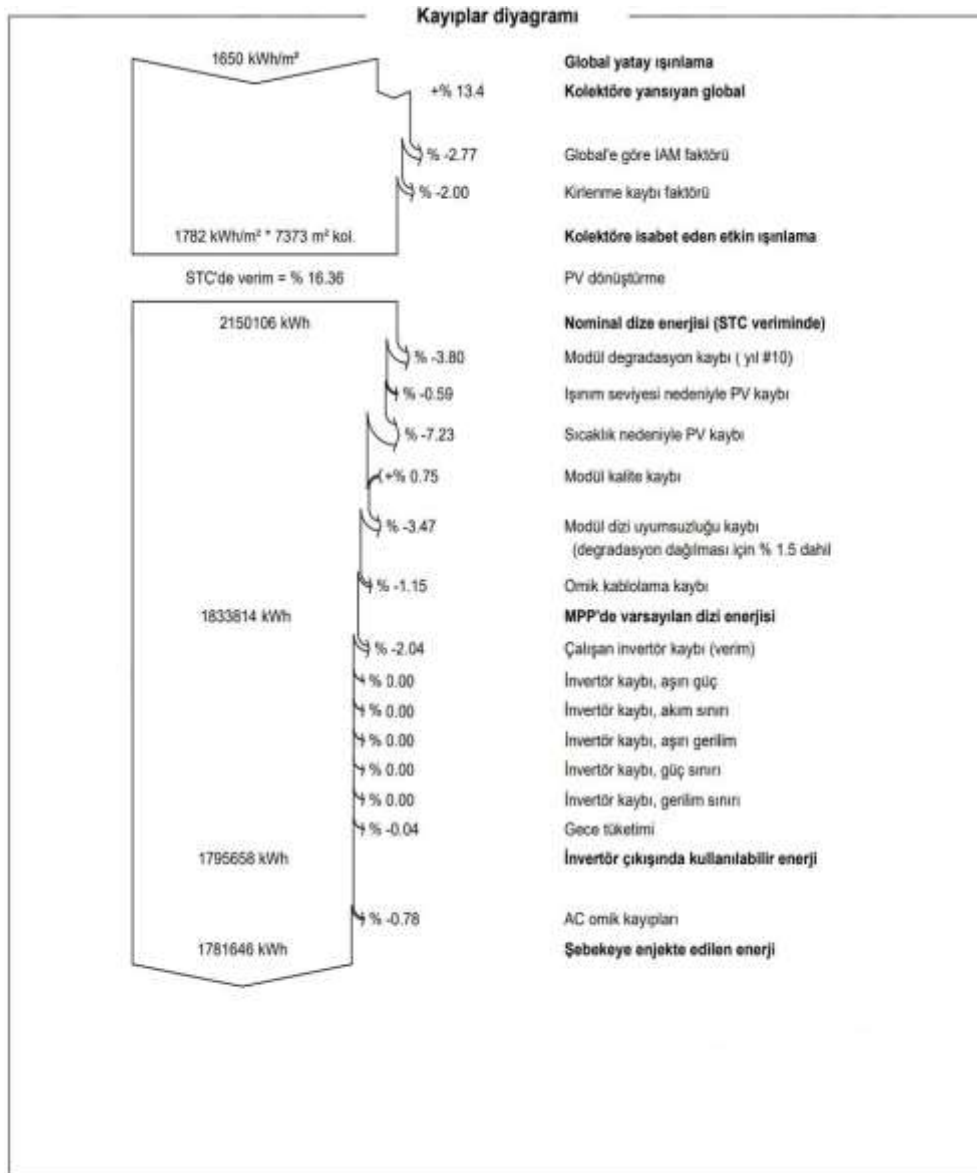
Şekil 6: 2. Tasarım Genel Parametreleri

Şekil 6'da Panel açıları ve azimut değeri (Güney eksenine olan açısı), Hava koşullarının hesaplanması için metronom sisteminden verilerin alındığını, Kullanılan PV Modül marka ve bilgilerini İnvertör marka model bilgilerini, Dizi (string) kayıplarını ve AC kablo kayıplarının hesaplaması gösterilmiştir. Kıyaslama yapılacağından bu bölümde 1. Tasarıma göre oluşan farklar; panel sayılarında ki artış ve buna bağlı PV modül dizi (string) kayıplarında değişiklik oluşmuştur.



Şekil 7: 2. Tasarım Genel Sonuçları

Şekil 7’de Program hesaplarına göre oluşturulan aylık ışınım kayıp ve performans oranı (PR) tabloları gösterilmektedir. Buradan yaz aylarında PR oranları üretilen enerjinin artmasıyla kayıpların çoğalıp PR oranlarının düşüş yaptığı görülmüştür. Bunun nedeni ise yaz aylarında sıcaklığın artışından kaynaklanan PV modül kayıplarının artışıdır. 1. Tasarıma göre oluşan PR oranı farkı nisan ayında oluşan PR farkından kaynaklanmıştır.



Şekil 8: 2. Tasarım Kayıp Diyagramı

Şekil 8'de sistemdeki oluşan bütün kayıpların yüzdesel oranda ifadeleri gözükmemektedir. Böylece santralde oluşan kayıpların hangi oranda olduğu ve üretim değeri üzerindeki etkisi program tarafından gösterilmektedir. Bu kayıplardan oluşan enerji üretim değerleri de hesaplanarak tabloda gösterilmektedir. 1. Tasarıma göre 2. Tasarımda boş MPPT dizelerinin (string) doldurulması nedeniyle 1. Tasarımda oluşan çalışan invertör kaybı %2.08'den %2.04' e düşmüştür. Güç artışından kaynaklı AC Omik kayıpları da 2. Tasarımda artış göstermiştir.

3.3. DC Kurulu Gücü 1294 KWp (3. Tasarım) GES Proje Özeti Ve Oluşan Kayıpların Belirlenmesi

Eskişehir ili Çifteler ilçesinde bulunan 4884 adet 265W'lık panel ile oluşturulan proje özeti aşağıda verilmiştir.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Proje özeti					
Coğrafi konum	Konum		Proje ayarları		
Çifteler	Enlem	39.40 °N	Albedo	0.20	
Turkey	Boylam	31.06 °E			
	Rakım	886 m			
	Saat dilimi	UTC+3			
Hava durumu verileri					
Çifteler					
Meteonorm 8.1 (2003-2013), Sat=% 100 - Sentetik					

Sistem özeti					
Şebekeye bağlı sistem	3B sahne tanımlanmadı, gölgelemesiz				
Yıl no 10 için simülasyon					
Kolektör düzleminin yönlendirmesi	Yakın gölgemeler	Kullanıcı ihtiyaçları			
Sabit düzlem	Gölgelemesiz	Sınırsız yükleme (şebeke)			
Eğim/Azımut	25 / 10 °				
Sistem bilgisi					
PV alanı					
Panel sayısı	4884 adet	İnvertör			
Toplam nom. güç	1294 kWp	Öge sayısı	27.6 adet		
		Toplam nom. güç	999 kWac		
		Nom. güç oranı	1.296		

Sonuçların özeti					
Üretilen enerji	1916513 kWh/yıl	Üretilbilir	1481 kWh/kWp/yıl	Perf. oranı PR	79.17 %

İçindekiler	
Proje ve sonuçların özeti	2
Genel parametreler, Kolektör alanının özellikleri, Sistem kayıpları	3
Genel sonuçlar	4
Kayıplar diyagramı	5

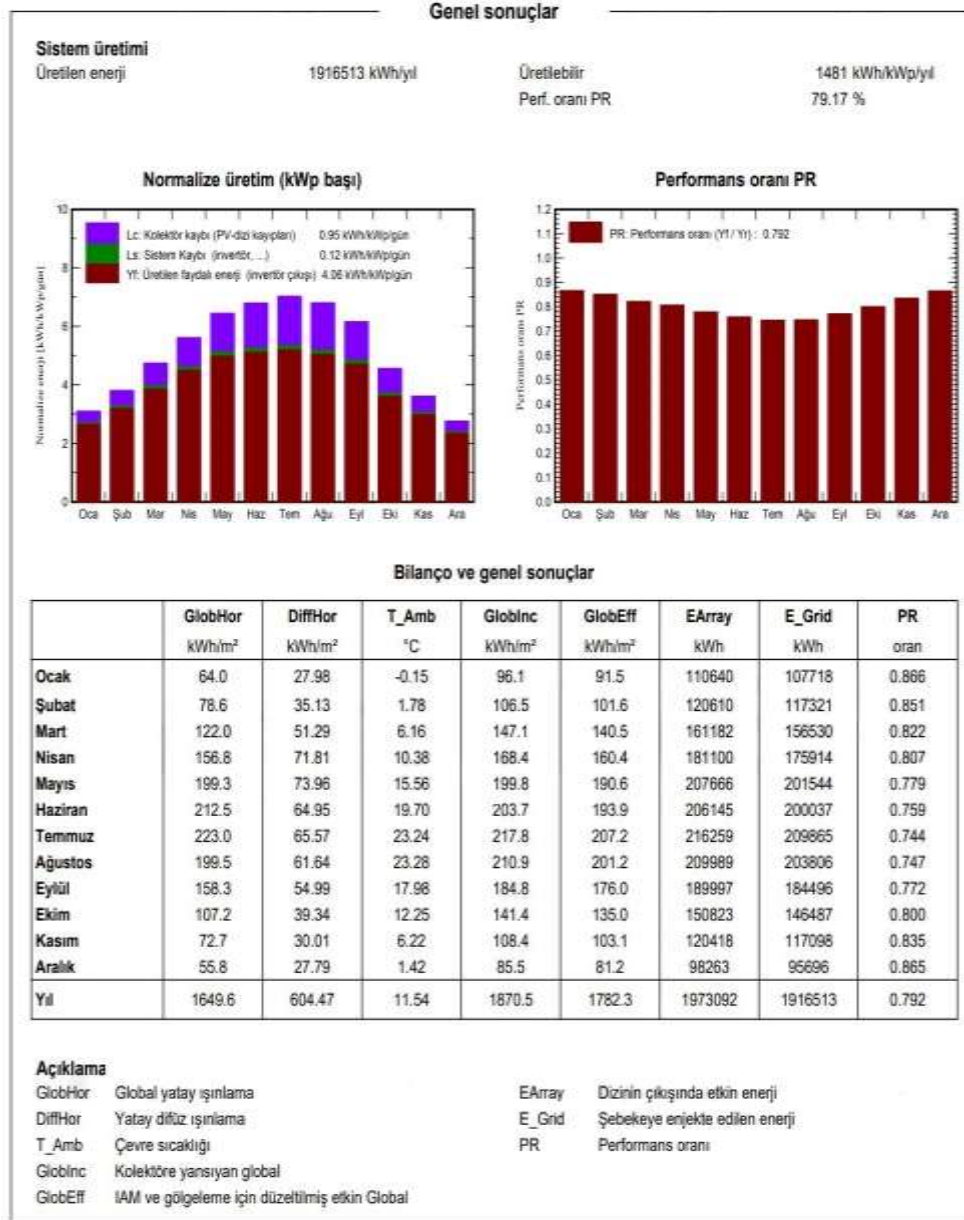
Şekil 9: 3. Tasarım Proje Özeti

Şekil 9'de Projenin özet sayfası görülmektedir. Burada projenin lokasyonu enlem, boylam bilgileri, projede kullanılacak ekipman bilgileri, sayıları gösterilmektedir. Bu proje lisansız üretim yönetmeliğine tabi olduğu için çıkış gücü 999 KWe ile sınırlandırıldığı bu kısımda belirtilmiştir. 2. Tasarıma göre değişiklik Toplam nominal güç değerinde ve PR oranında olmuştur.

Genel parametreler			
Şebekeye bağlı sistem		3B sahne tanımlanmadı, gölgelemesiz	
Kolektör düzleminin yönlendirmesi		Dizi ayarları	
Yönlendirme		3B sahne tanımlanmadı	
Sabit düzlem			Kullanılan modeller
Eğimi/Azimut	25 / 10 °		Transpozisyon Perez
			Difüz Perez, Meteonorm
			Circumsolar ayrı
Ufuk		Yakın gölgelemeler	
Ufuk tanımlanmadı		Gölgelemesiz	
Kolektör alanının özellikleri			
PV modül		İnvertör	
Üretici	Generic	Üretici	Generic
Model	HT60-156P-205	Model	SUN2000-36KTL-M3-480V
(Orjinal PVsyst veritabanı)		(Orjinal PVsyst veritabanı)	
Birim gücü	265 Wp	Birim gücü	36.0 kWac
PV modül sayısı	4884 adet	İnvertör sayısı	111 * MPPT 25% 27.8 adet
Nominal (STC)	1294 kWp	Toplam güç	999 kWac
Modül	222 Zinor x 22 Seri	Çatışma gerilimi	200-1000 V
İşletme şartlarında (50°C)		Maks güç ($\leq 40^{\circ}\text{C}$)	40.0 kWac
Pmpp	1166 kWp	Nom. güç oranı (DC:AC)	1.30
U mpp	612 V	MPPT'ler arasında güç paylaşımı yok	
I mpp	1906 A		
Total PV gücü		İnvertör toplam gücü	
Nominal (STC)	1294 kWp	Toplam güç	999 kWac
Toplam	4884 modül	İnvertör sayısı	28 adet
Panel yüzeyi	7946 m ²		0.3 kullanılmıyor
Hücre yüzeyi	7199 m ²	Nom. güç oranı	1.30
Dizi kayıpları			
Alan kirlenmesi		Termal kayıp faktörü	
Kayıp oranı	2.0 %	İşinima göre modül sıcaklığı	
		Uc (sabit)	20.0 W/m ² K
		Uv (rüzgar)	0.0 W/m ² K/m/s
Seri diyot kaybı		Modül kalite kaybı	
Gerilim düşüşü	0.7 V	Kayıp oranı	-0.8 %
Kayıp oranı	0.1 STC'de%		
Dizi uyumsuzluk kaybı		Modül ortalama degradasyon	
Kayıp oranı	0.2 %	Yıl no	10
		Kayıp faktörü	0.4 %/yıl
		Degradasyon nedeniyle uyumsuzluk	
		Imp RMS dağılımı	0.4 %/yıl
		Vmp RMS dağılımı	0.4 %/yıl
		IAM kayıp faktörü	
		ASHRAE Parametre: IAM = 1 - bo (1/boosi - 1)	
		bo param. 0.05	
AC kablo kaybı			
İnv. çıkışından enjeksiyon noktasına			
İnvertör gerilimi	480 Vac tri		
Kayıp oranı	1.60 STC'de%		
İnvertör: SUN2000-36KTL-M3-480V			
Kablo kesiti (25 İnv.)	Bakır 28 x 3 x 35 mm ²		
Ortalama kablo uzunluğu	150 m		

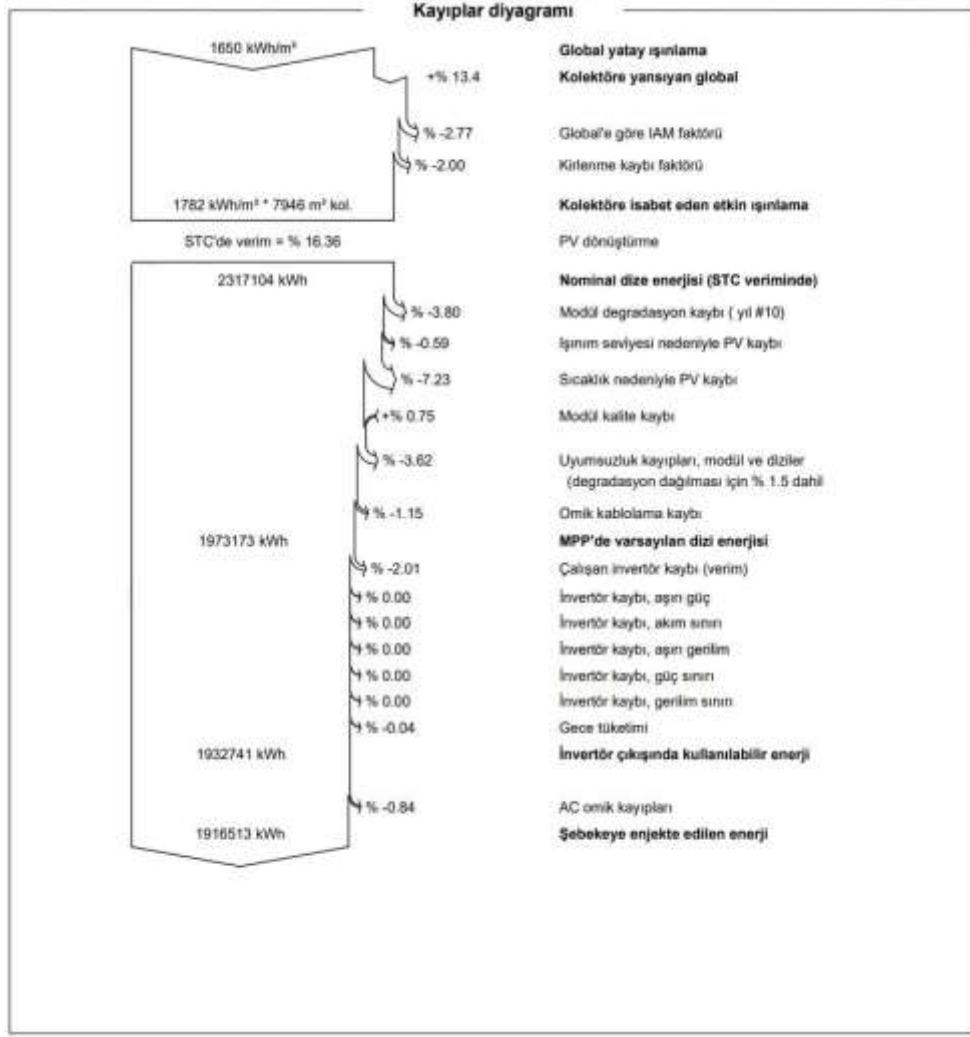
Şekil 10: 3. Tasarım Kayıp Diyagramı

Şekil 10'da Panel açıları ve azimut değeri (Güney eksenine olan açısı), Hava koşullarının hesaplanması için metronom sisteminden verilerin alındığını, Kullanılan PV Modül marka ve bilgilerini İnvertör marka model bilgilerini, Dizi (string) kayıplarını ve AC kablo kayıplarının hesaplaması gösterilmiştir. Kıyaslama yapılacağından bu bölümde 2. Tasarıma göre oluşan farklar; panel sayılarında ki artış ve buna bağlı PV modül dizi (string) kayıplarında değişiklik oluşmuştur.



Şekil 11: 3. Tasarım Genel Sonuçları

Şekil 11’de Program hesaplarına göre oluşturulan aylık ışınım kayıp ve performans oranı (PR) tabloları gösterilmektedir. Buradan yaz aylarında PR oranları üretilen enerjinin artmasıyla kayıpların çoğalıp PR oranlarının düşüş yaptığı görülmüştür. Bunun nedeni ise 2. Tasarımda 0,94 kWh/kWp/gün olan PV dize (string) kaybının 3. Tasarımda 0,95 kWh/kWp/gün olarak artmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 12: 3. Tasarım Kayıp Diyagramı

Bu diyagramda sistemdeki oluşan bütün kayıpların yüzdesel oranda ifadeleri gözükmektedir. Böylece santralde oluşan kayıpların hangi oranda olduğu ve üretim değeri üzerindeki etkisi program tarafından gösterilmektedir. Bu kayıplardan oluşan enerji üretim değerleri de hesaplanarak Şekil 12'de gösterilmektedir. 2. Tasarıma göre 3. Tasarımda %3,47 olan uyumsuzluk (Modül ve Dize Kaybı) string sayısının artmasından kaynaklı %3,62'ye yükselmiştir. 2. Tasarıma göre 3. Tasarımda boş MPPT dizelerinin (string) doldurulması nedeniyle 2. Tasarımda oluşan çalışan invertör kaybı %2.04'den %2.08'e yükselmiştir. Güç artışından kaynaklı AC Omik kayıpları da 3. Tasarımda artış göstermiştir.

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar, nominal güç oranları sistemimiz lisanssız GES yönetmeliğine göre maksimum 999KWe çıkış verebilecek invertör sınırlamalarına göre oluşturulmuştur. DC kurulu güç, AC 999KWe çıkış gücüne oranıyla bulunmuştur. Oluşturulan tasarımlar DC güçleri değiştirerek AC çıkış güçlerinin aynı kalması durumunda üretimde oluşan farkları kıyaslanmaktadır.

PR (Performans oranları) GES'in kalitesinin belirlenmesinde önemli olan parametre Performans Oranıdır. Bu oran, güneş ışınımını başarılı bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürme yeteneğini gösterir.

3 farklı güç değerlerine göre oluşturulan kayıp ve kıyas değerleri Tablo 1' de belirtilmiştir. Tablo 1' de ki sistemlerin kıyaslamasından çıkarılacak sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Mppt dize enerjisi kurulu DC gücün ışına ve invertörün dönüştürme oranına göre sistemin PV modüllerden ürettiği enerji miktarını göstermektedir. 1. Tasarımda %79,33 2. Tasarımda 79,31 ve 3. Tasarımda 79,17 olarak bulunmuştur.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

AC Omik kayıpları: PV sistemlerinde kullanılan AC kablolardaki omik kayıplardan kaynaklanır. İletken akım taşıma kapasitesi ve iletken boyunca meydana gelecek gerilim düşümü, iletkenin boyutunun belirlenmesindeki etkidir. AC tarafta kablo kesitleri, gerilim düşümleri ve kablo fiyatları dengelenir. %1-3 arasındaki gerilim düşümleri kabul edilebilir sınırlar dahilindedir. (2) Sistem gücü arttıkça omik kayıplarında arttığı gözlemlenmiştir.

Toplam Kayıplar: Sistemdeki bütün hesaplanan kayıplardır. Kullanılan programda girilen sistem özellikleri ve kullanılan malzeme çeşidine göre değişiklik göstermektedir.

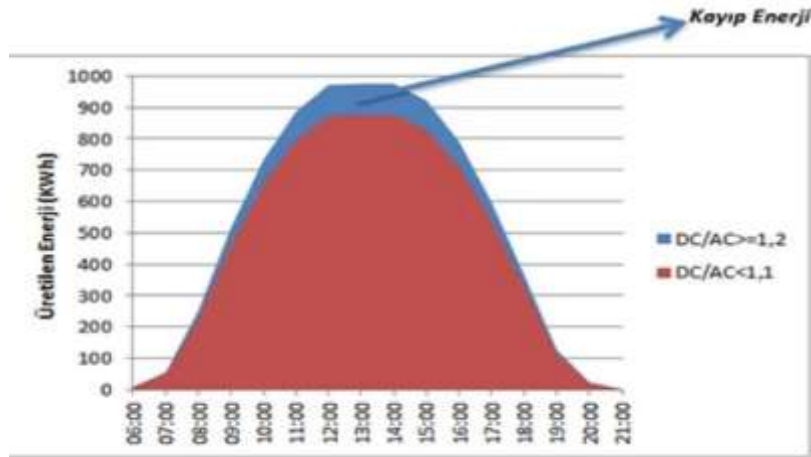
Şebekeye verilen Enerji: Sistemimizde tasarlanan GES sahalarının uzun yıllar ortalama ışıma, özelliklerine göre yaklaşık şebekeye verebilecek enerji miktarını göstermektedir.

Toplam kayıpların yol açtığı kayıp enerji değeri üretilen enerjinin yaklaşık %2,9- %3' üne eşittir.

1. Tasarım ve 2. Tasarım güç oranları kıyaslandığında yaklaşık 151 MWh/yıl 1,2 ve 1,3 güç oranları kıyaslandığında da 139 MWh/ yıl enerji üretiminde artış olacağı gösterilmiştir.

Tablo 1: Sistemlerin Kıyaslanması

	1. Tasarım (1102 KWp)	2. Tasarım (1201 KWp)	3. Tasarım (1294 KWp)
Nominal Güç Oranları	1,103	1,201	1,296
PR. (Performans Oranları)	79,33	79,31	79,17
MPPT Dize Enerjisi (MWh/yıl)	1682,48	1833,814	1973,173
İnvertör kaybı (Verimi)	-2,08	-2,04	-2,01
AC Omik Kayıpları	-0,72	-0,78	-0,84
Toplam Kayıplar (%)	-2,8	-2,82	-2,85
Şebekeye Verilen Enerji (Mwh/yıl)	1634,991	1781,646	1916,513
Toplam Kayıp	-2,904541982	-2,928078866	-2,95641094
Üretimde ki Artış Oranı		8,97%	7,57%
Üretilen Fazla Enerji (MWh/Yıl)	151,334		-
Üretilen Fazla Enerji (MWh/Yıl)	-	139,359	



Şekil.13: DC/AC oranlarının Üretime Etkisi

5. SONUÇ

Sistem için en uygun nominal güç oranı AC gücün 1,2 katı en optimum düzeyde üretim ve sistem kayıplarının en ideal aralıkta olmasından kaynaklanmaktadır. 2017 yılında kurulan GES santrallerinin arazi kısıtlaması olmamasına rağmen panel tedarigi sorunu sebebiyle uygun DC/ AC oranında kurulmamış olması bu nedenle de sözleşme gücünde yılın birçok ayında sağlayamadığı görülmektedir. Arazi alanının kısıtlı olmaması kaydıyla mevcut şartlar içinde DC/AC kurulu güç oranının 1,2 seviyelerinde olması GES santralinden optimum verim alınabilmesi açısından kıyaslamasında da yapıldığı gibi çok önemlidir. Aşağıdaki şekilde de belirtildiği gibi yaz aylarında aynı AC bağlantı gücünde ancak DC güçleri farklı iki santralin günlük üretim karşılaştırması yer almaktadır, Piyasadaki birçok invertör 1.4 oranına kadar DC güç artışına izin vermektedir. (3) Fakat sistemlerin kıyaslanması sonucunda bu güç artışının oluşturduğu maliyet ve kayıpların en az ve en optimum düzeyde ki üretimi 1,2 olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. app.trdizin.gov.tr Erişim Zamanı:04.09.2023
2. https://www.emo.org.tr/ekler/38f0038bf09a40b_ek.pdf Erişim Zamanı:04.09.2023
3. <https://maximaenerji.com/gunes-enerji-santrallerinde-dc-kurulu-guc-artisi-ve-etkileri/>
https://www.emo.org.tr/ekler/38f0038bf09a40b_ek.pdf Erişim Zamanı:04.09.2023

AN EXPERIMENTAL STUDY ON USING AMMONIUM HYDROXIDE IN A DIESEL ENGINE: ANALYSIS OF ENGINE PARAMETERS

Assist. Prof. Dr. Abdülvahap ÇAKMAK¹

¹Samsun University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Mechanical Engineering, Samsun/Türkiye

ORCID ID: 0000-0003-1434-6697

ABSTRACT

This study experimentally investigated the use of ammonium hydroxide as a partial replacement for conventional diesel fuel in a diesel engine. Ammonium hydroxide was added to the diesel-biodiesel blend by 5% (AH5) and 10% (AH10) volume, incorporating Span 80 and Tween 80 surfactants to increase fuel stability. It followed the engine experiments on a stationary diesel engine performed at different brake power outputs. Increasing the concentration of ammonium hydroxide from 5% to 10% disrupted the engine run, and hence, AH10 was eliminated from engine tests. However, AH5 offered a smooth engine operation with comparable engine performance and emissions. The engine thermal efficiency improved by 2.81%, and smoke opacity decreased by 52.92%, with the cost of increasing NO_x emission by 3.46%, compared to B20 fuel. The findings of this study support that ammonium hydroxide can be utilized partially as a substitute fuel for fossil diesel. Still, further experimental and modelling studies should be performed to implement its usage on a large and commercial scale.

Keywords- Ammonium hydroxide, Diesel Engine, Hydrogen, Combustion, Emission

INTRODUCTION

Fossil fuels are still the dominant energy source in powering internal combustion engines. However, they are not sustainable and cause environmental, economic, and energy security challenges. Fortunately, using clean, renewable fuels can play a prominent role in addressing these issues. Therefore, the transition to sustainable, clean, and renewable alternative fuels has gained profound significance. Alternative fuels, such as hydrogen, ammonia, biogas, biodiesel, methanol, and ethanol, could replace fossil fuels. Currently, biodiesel, methanol, and ethanol are used in engines commercially. Hydrogen and ammonia are promising fuel sources due to their carbon-free nature, with great potential to reduce greenhouse gas emissions. Regarding hydrogen as engine fuel, it offers low ignition energy, wide flammability range, and high burning velocity, allowing clean and efficient combustion and, in turn, high engine efficiency [1]. As hydrogen is a carbon-free fuel, it produces near-zero carbon emissions (a small amount of carbon emissions result from the combustion of engine lubricating oil) [2]. However, it is not implemented in the current engine applications due to low energy density, high production cost, and difficulties associated with storage and handling [3]. Ammonia, with one nitrogen and three hydrogen atoms in its chemical structure, is regarded as a hydrogen carrier and has a higher energy density than hydrogen [4]. Ammonia seems to be a remarkable fuel for engines. However, it is toxic and has a high auto-ignition temperature (651 °C), low adiabatic flame speed, high enthalpy of vaporization, and narrow flammability limits with air (ϕ :0.63-1.4) [5]. Therefore, it is suitable for use in dual fuel mode in engines. However, unburned ammonia slip into exhaust gas (NH₃ emissions) could be undesirable [6]. Further, its low boiling point (-33.34 °C) makes it challenging to use as a liquid fuel and increases safety concerns. Additionally, its storage and handling are more manageable and cheaper than hydrogen, but this issue is more severe than those of LPG and liquid fuels [3].

The one alternative way to use ammonia in engines without structural changes is to exploit ammonium hydroxide. It can reduce the danger involved in handling ammonia gas. Ammonium hydroxide, or aqueous ammonia, is a solution of ammonia gas in water. It is a typical commercial ammonia form. Ammonia concentrations in aqueous ammonia reach up to approximately 30%. It is a clear, colorless

liquid with an exceedingly pungent and intense odor under standard atmospheric conditions. Other properties of ammonium hydroxide are listed in Table 1. Ammonia is a polar substance that easily forms hydrogen bonds and is thus highly miscible in water. Consequently, ammonia as a liquid fuel can be used in the existing engines.

Although there are intensive studies on using ammonia in engines [7]–[10], mainly dual fuel concept, limited studies [11]–[14] are available on using ammonium hydroxide as engine fuel in the current literature. Şahin et al. [12] investigated the effect of ammonia solution injection into engine intake air on engine characteristics. The ammonia solution injection rate increased from 2% to 10% by 2% increment by volume. The engine was run at the speed range of 2000–3000 rpm. Findings showed that the ammonia solution led to an increase in bsfc but generally improved effective efficiency. CO and HC emissions presented a rising trend, and NO_x emissions increased remarkably. Also, it has been observed that ammonia solution causes corrosion and deposits on ammonia injection system parts. The authors emphasized that further studies should be done on using ammonia solutions in diesel engines. Ammonium hydroxide has very low miscibility in diesel fuel, and direct blending of these fuels is not feasible. Therefore, an emulsification technique combines the ammonium hydroxide with diesel fuel. In this direction, a study was performed by Subramani et al. [11]. They prepared a 10% by-volume ammonia solution-diesel blend with the help of surfactants and tested in a diesel engine. It has been found that diesel-ammonia solution improves thermal efficiency, fuel economy, and HC, CO, and smoke emissions while having greater NO_x levels than diesel fuel. It is concluded that the diesel-ammonia solution is an alternative method to using ammonia in diesel engines. Sashikanth et al. [13] investigated the effect of blending ammonium hydroxide by volume of 3%, 6%, and 9% with biodiesel-diesel blend (B50) on diesel engine performance and emissions. The literature analysis reveals that there has been relatively little research on using ammonium hydroxide in diesel engines. Moreover, only one paper [10] has researched the combination of ammonium hydroxide with diesel-biodiesel fuel, but the combustion characteristics were not analyzed in that study. Hence, this study examines a diesel engine's combustion, performance, and emission characteristics fueled with an ammonium hydroxide/biodiesel/diesel ternary blend.

Materials and Tests

Two ammonium hydroxide-biodiesel-diesel blends (AH5 and AH10) were prepared using Span 80 and Tween 80 surfactants. It is shown that a hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value of about 8 provides good stability for biodiesel/diesel/water emulsions [15]. Therefore, here, to obtain the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value of 8 for emulsion fuel, 35% Tween 80 and 65% Span 80 by volume was used. Tween 80 was added to ammonium hydroxide, and Span 80 was added to the diesel-biodiesel blend. Then, the mixtures were stirred for 15 minutes. In the next step, Tween 80-ammonium hydroxide solution was added to the diesel-biodiesel-Span 80 solution at a 5 ml/min flow rate while stirring the continuous phase solution over a mechanical stirrer. At the end of this process, the emulsion fuel was homogenized by an ultrasonicator for 30 minutes. Fuel preparation stages are shown schematically in Figure 1. The obtained fuel samples are shown in Figure 2. Table 2 lists the test fuels' composition. The measured fuel properties are presented in Table 3.

Table 1: Properties of ammonium hydroxide.

Chemical Formula	NH ₄ OH
Assay [%]	25
Density [kg m ⁻³]	900
Molar mass [kg kmol ⁻¹]	35.04
Melting/Boling point [°C]	-58°C/-38

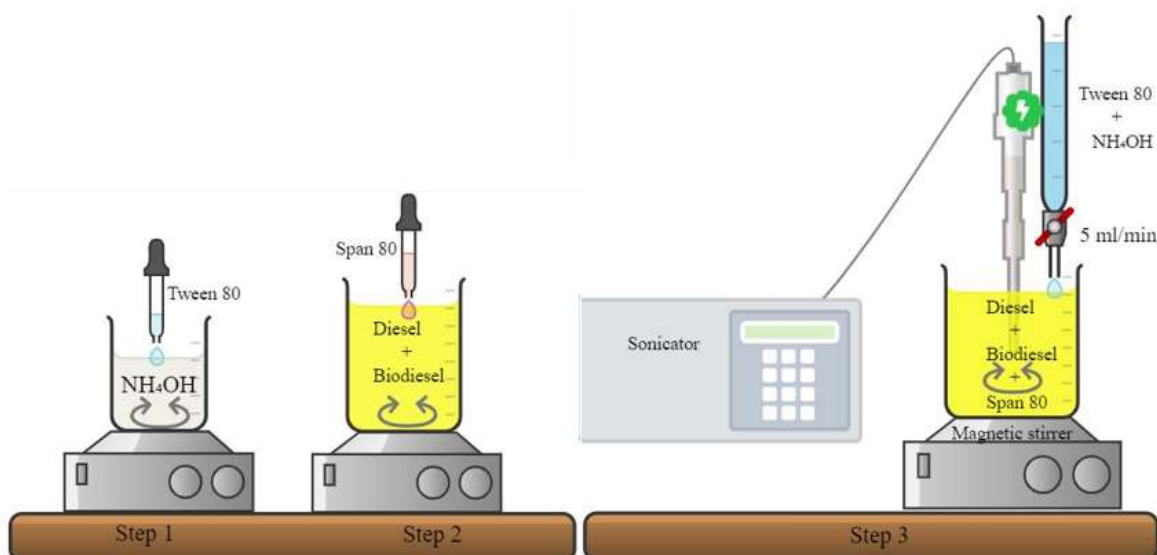


Figure 1. Fuel preparation stages



Figure 2. Fuel samples.

Table 2. Test fuels' composition by volume.

	Diesel	B20	Ammonium hydroxide	Surfactant
DF	100%	0%	0%	0%
B20	80%	20%	0%	0%
AH5	75.8%	18.95%	5%	0.25%
AH10	71.6%	17.9%	10%	0.50%

The engine used in the experiments is a single-cylinder, four-stroke, water-cooled diesel engine with a cylinder volume of 661.5 cc. It is operated at a fixed speed of 1500 rpm and has distinct torque outputs. Its rated output power is 3.5 kW. The differential pressure transmitters determined the fuel and engine intake-air flow rates. Cylinder pressure was traced with a pressure transducer. Engine crankshaft rotation

Four fuels, namely diesel, B20, AH5, and AH10, were tested in the experiments. However, AH10 led to inconsistent and rough engine running. Therefore, the AH10 test fuel was removed from the experiments to prevent potential engine damage. Similarly, Pyrcce et al. [14] reported the instability of engine operation with test fuels involving ammonium solution. Experiments were concluded at brake power output of 0.0 kW, 0.9 kW, 1.7 kW, 2.6 kW, and 3.5 kW. Once the engine was warmed up at each test point, it was stabilized by monitoring its coolant and exhaust gas temperature, followed by measuring. Four readings for engine performance parameters and eight for exhaust gas emissions were recorded at a one-minute interval. Cylinder pressure-crank angle data was recorded for 100 consecutive cycles, and average pressure data was used to determine combustion characteristics. The calculated maximum uncertainty at maximum power output for brake power, brake-specific fuel consumption, and brake thermal efficiency was 0.46%, 0.80%, and 0.93%, respectively.

RESULTS and DISCUSSIONS

The curve of the heat release rate for test fuels at full power output is presented in Figure 4. This figure demonstrates that the heat release rate is slightly affected by fuel type. It is determined that the combustion starts at the same crank angle degree even though they have dissimilar fuel properties like viscosity, density, heating value, etc. This can be attributed to high cylinder pressure, temperature at full power running conditions, and shortening ignition delay. The heat release rate curve of D and AH5 is excellently matched, and the peak of the curve for B20 is different from the others. The maximum heat release rate is determined for B20 fuel as $46.11 \text{ J}/^\circ\text{CA}$ at 354°CA , which is higher by 7.60% and 6.54% than that of DF and AH5.

Figure 5 illustrates the variation of cylinder pressure for fuels. The figure shows that the recorded cylinder pressure values for fuels are very close. This is due to the test method. The engine's fuel injection system allows testing fuels with low calorific values to produce the same brake power output. This is achieved by increasing the fuel injection rate for fuel with low energy content. The maximum cylinder pressure is 55.19 bar, 55.31 bar, and 55.30 bar for DF, B20, and AH5.

Figure 6 shows the variation in the pressure rise rate for test fuels. The pressure rise rate corresponds to the heat release rate. In other words, the combustion rate affects the cylinder pressure; thus, the pressure rise rate curves follow the same tendency observed in the heat release rate curve. The highest pressure rise rate of $4.61 \text{ bar}/^\circ\text{CA}$ was determined for B20 fuel, yet not exceeding the permissible stability limit of $10 \text{ bar}/^\circ\text{CA}$.

Figure 7 shows the fuel consumption rate at various brake power outputs. The density and heating value of the fuel affects the fuel consumption rate. As a result, AH5 fuel with the highest density and lowest calorific value has the highest fuel consumption rate among the test fuels. It increased the fuel consumption rate by 8.12% and 0.55% on average compared to DF and B20.

The brake-specific fuel consumption graph is presented in Figure 8. As the engine power was increased, brake-specific fuel consumption decreased thanks to increasing fuel conversion efficiency. The excess water content in the AH5 reduces combustion temperature [14], causing higher fuel consumption to generate the same brake power as diesel fuel. AH5 increased the brake-specific fuel consumption by 7.03% and 1.04%, respectively, compared to DF and B20.

Figure 9 illustrates the brake thermal efficiency at various brake power outputs for test fuels. The highest thermal efficiency was recorded for DF at all test conditions. It can happen due to its high calorific value and low viscosity. Interestingly, AH5 yielded a slightly higher brake thermal efficiency than B20. It can be attributed to its high oxygen content, simple chemical structure, and low boiling point temperature, improving fuel-air mixture and promoting enhanced combustion. It was determined that the average brake thermal efficiency for AH5 is 2.81% higher than B20, yet it is still lower by 1.08% compared to DF.

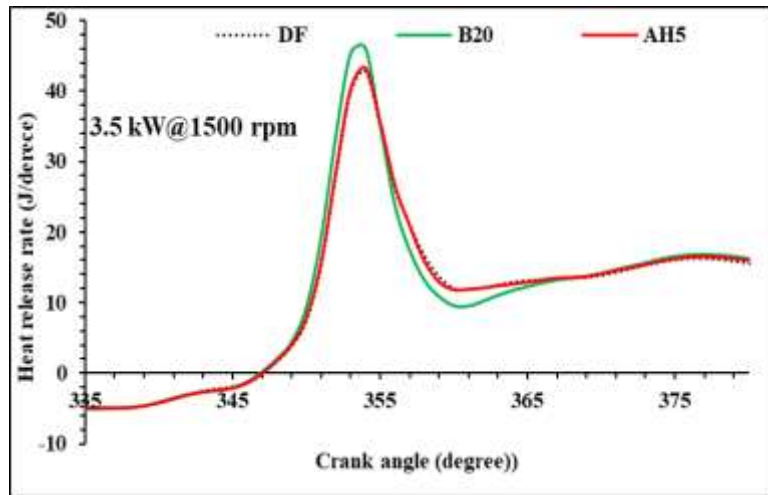


Figure 4. Heat release rate at maximum power output.

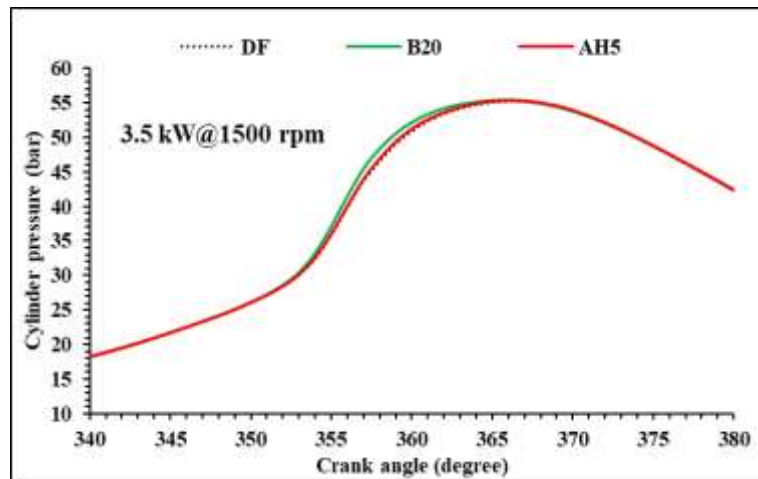


Figure 5. Cylinder pressure at maximum power output.

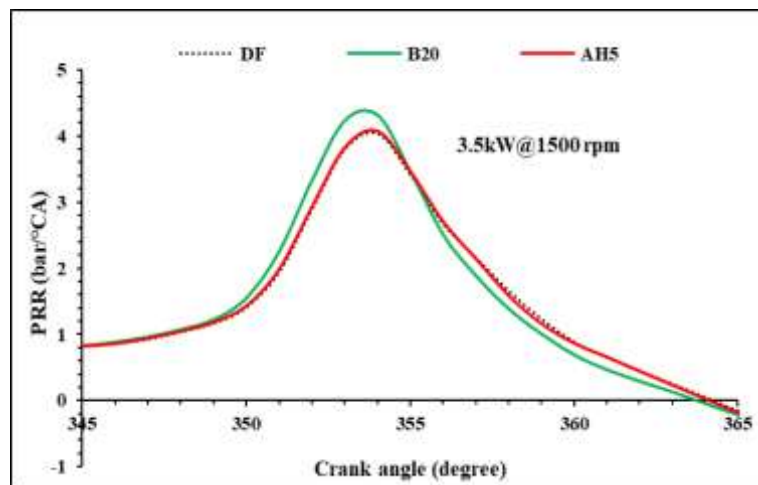


Figure 6. Pressure rise rate at maximum power output.

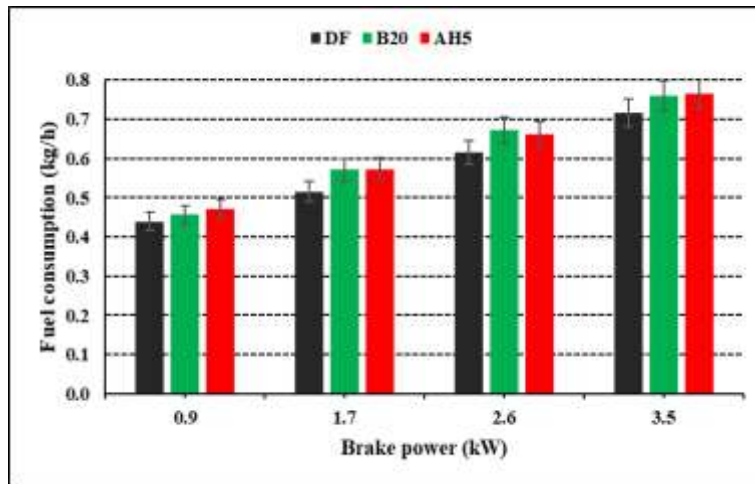


Figure 7. Fuel consumption rate at various brake power outputs.

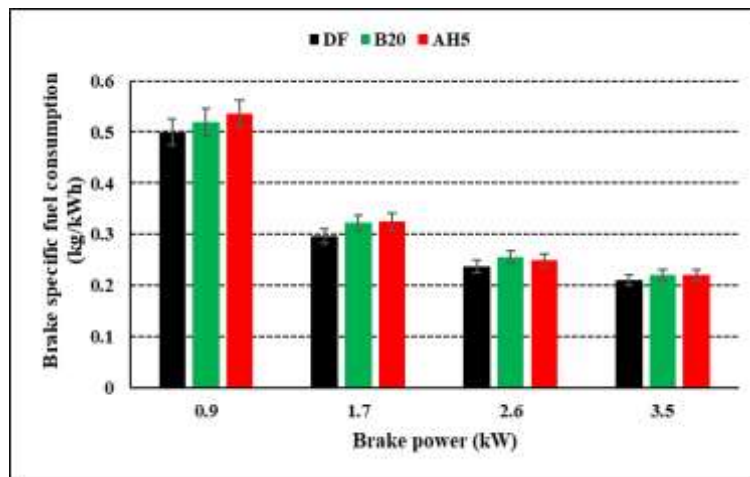


Figure 8. Brake-specific fuel consumption rate at various brake power outputs.

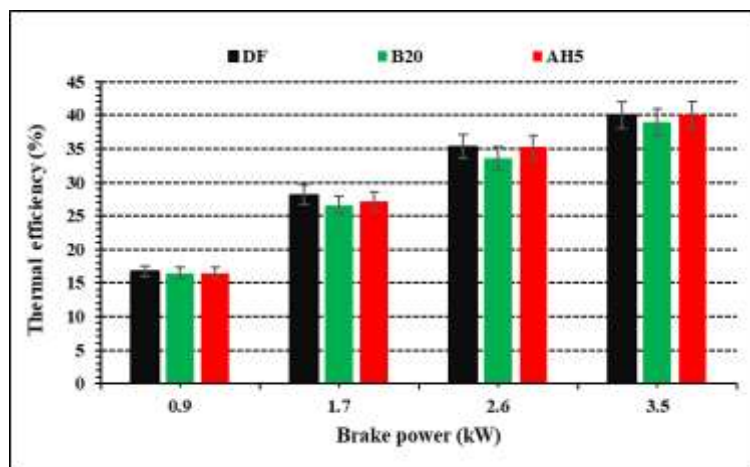


Figure 9. Brake thermal efficiency at various brake power outputs.

Figure 10 shows the variation of NO_x emissions with brake power output measured for test fuels. As the brake power was increased, more fuel was injected into the engine cylinder, elevating the cylinder temperature and, accordingly, the NO_x formation rate rose. At low brake power outputs, AH5 produced more NO_x emissions than the others due to excess nitrogen atoms in the ammonia solution. Ammonium hydroxide decomposes in the engine cylinder, producing ammonia and nitroxide radicals, followed by NO_x generation. However, NO_x formation was decreased at high and maximum power output when using AH5. It is implied that the fuel NO_x mechanism would be dominant at low-brake power output conditions. On the other hand, the thermal NO_x formation pathway becomes influential at high brake-power conditions due to elevated cylinder temperature. In this case, the increase in NO_x rate could slow due to lower heating value and high vaporization enthalpy of AH5 fuel. Regarding the average NO_x emissions, it was concluded that AH5 produced higher NO_x emissions by 3.46% and 10.30% than B20 and DF, respectively. The unsaturation of fatty acid esters of biodiesel and its oxygen content could be the main factors for the high NO_x emission of B20 fuel. This is consistent with the result of Yousefi et al. [16], which reports an increase in NO_x emissions with the rising ammonia injection rate.

The variation of smoke opacity with engine brake power for test fuels is given in Figure 11. B20 led to the highest smoke opacity over the all-power range due to its high viscosity, low volatility, and high degree of unsaturation. AH5 offered the lowest smoke opacity. It led to a remarkable reduction in average smoke opacity by 26.13% and 52.92% compared to DF and B20. Ammonium hydroxide reduces the carbon content in the fuel, yielding low smoke opacity. Moreover, ammonium hydroxide quickly decomposes into ammonia gas (NH₃) and water (H₂O) in the engine cylinder. Subsequently, water can decompose into species such as OH, H, and O, good oxidation for soot particles and CO gas. Consequently, smoke opacity is reduced.

CO oxidation improves due to enhanced in-cylinder thermodynamic conditions with increasing brake power output. This trend is seen in Figure 12. The highest CO emission was measured for B20 fuel at all test conditions, whereas AH5 generally produced lower CO emissions than the others. AH5 reduced the emissions by 5.50% and 14.59% on average compared to DF and B20. As stated above, the water dissociation products, i.e., OH and O, are suitable oxidizers. Additionally, the lower carbon content and low boiling point temperature of AH5 fuels could help to drop CO emissions.

Figure 13 shows the change in CO₂ emissions for test fuels. CO₂ formation rate is directly related to fuel consumption, so CO₂ emissions steadily increase with rising engine brake power output. On average, AH5 generated higher CO₂ emissions by 5.39% and 1.88% than DF and B20. AH5 contributes to CO₂ formation due to its high fuel consumption and elevated CO oxidation rate.

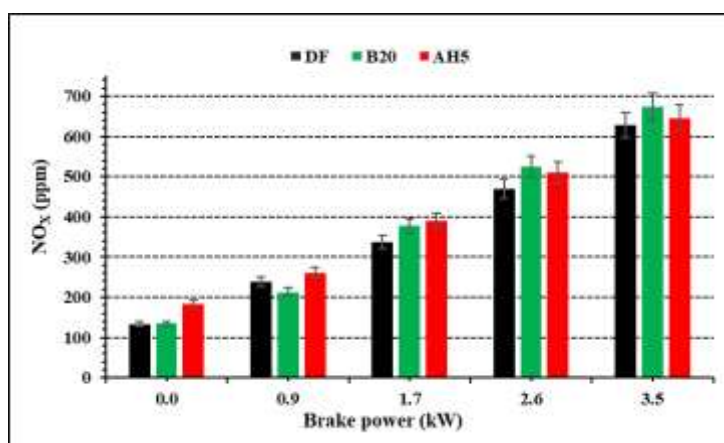


Figure 10. NO_x emissions at various brake power outputs.

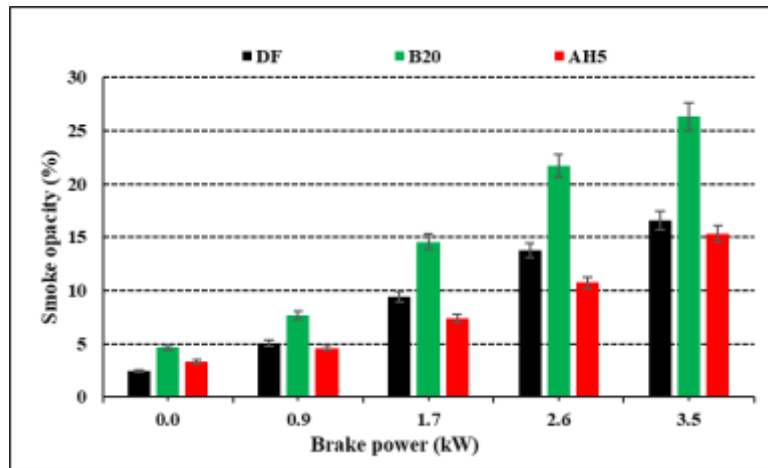


Figure 11. Smoke opacity at various brake power outputs.

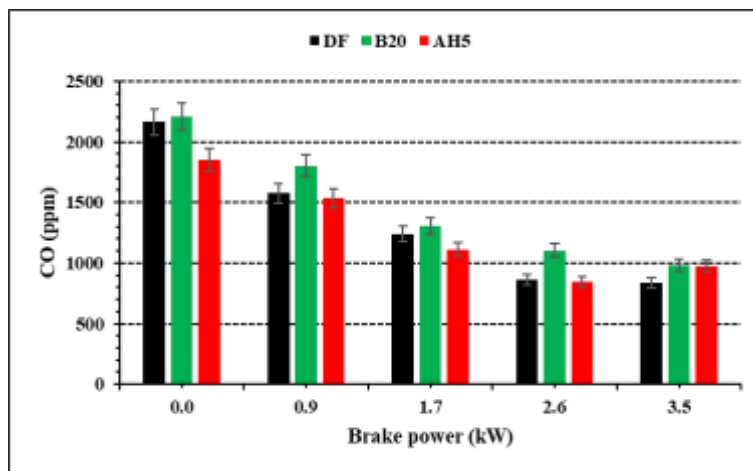


Figure 12. CO emission at various brake power outputs

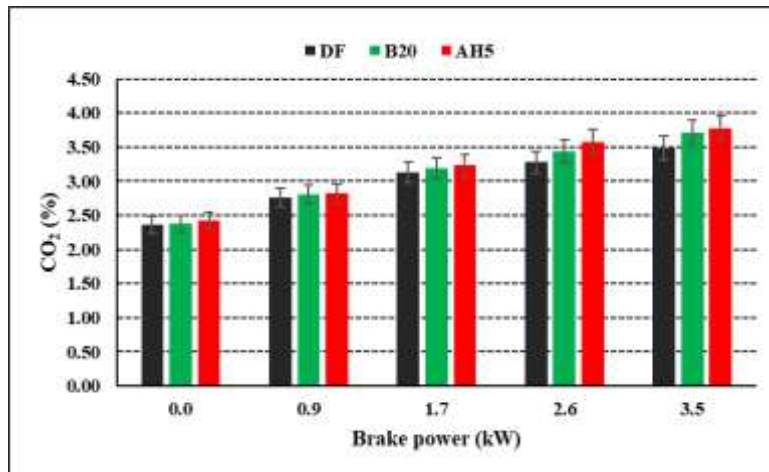


Figure 13. CO₂ emission at various brake power outputs

Ammonium hydroxide is a corrosive substance that can damage solid materials by a chemical reaction. So, ammonium hydroxide could damage the engine's life span due to its corrosive effect and formation of residues on the surfaces of fuel system parts. This study also investigated the possible damage of ammonium hydroxide on fuel injector parts with a simple test. In this observation, one new fuel injector was dipped into an AH10 fuel container for one month. The containers were held at room temperature and pressure in a dark environment during the test. The test result is given in Figure 14. Looking at the taken image before the test and after a month, it is concluded that there is evident corrosion on the fuel

injector nozzle cup nut. Still, no apparent damage was detected on the fuel injector nozzle. The reasons for that can be attributed to the material type of injector nozzle cup nut and fuel injector nozzle. The former is made of high-speed steel, while the latter is made of stainless steel with high corrosive resistance. Therefore, the nozzle cup nut was damaged by contact with AH10 fuel. However, it should be noted that this part is not in direct contact with the fuel on the engine. However, it can be encountered with the fuel during maintenance or due to fuel leakage. Ammonia is a corrosive substance that reacts with silver, lead, brass, copper, and zinc alloys [17]. Therefore, the influence of the corrosion effect of ammonium hydroxide on the other fuel system parts should be determined.



Figure 14. The corrosion effect of ammonium hydroxide on the fuel injector.

CONCLUSION

The usability of ammonium hydroxide as a partial substitute for regular diesel fuel in a diesel engine was experimentally investigated in this paper. It was blended with a diesel-biodiesel mixture at 5% and 10% volumetric ratios and tested on a diesel engine to research its effect on combustion, performance, and emissions. The key findings are emphasized below:

- › Ammonium hydroxide is not miscible with either diesel or biodiesel. It prevents homogeneous fuel mixture formation and leads to phase separation. Thus, it needs to be an emulsification process by applying surfactants.
- › Ammonium hydroxide is a very toxic chemical and hazardous by eye contact, skin contact, and inhalation, making it challenging to handle this substance in experiments. It also creates troubles with refueling and fuel system maintenance.
- › Due to its high density and low calorific value, blending ammonium hydroxide with diesel or biodiesel fuel increases the mixture density and reduces its heating value.
- › The ammonia hydroxide with 10% volume in the fuel blend caused an unstable engine run. It may be due to the high water content and the low cetane index of the fuel. For that, it was removed from the engine test. However, no such trouble was experienced with the 5% ammonia hydroxide ratio. Moreover, it offered better engine performance and emissions than B20 fuel.
- › Ammonium hydroxide/diesel/biodiesel ternary blend increased the fuel consumption rate mainly due to its high density and low calorific value. However, it offered a higher brake thermal efficiency of 2.81% than B20.
- › Ammonium hydroxide/diesel/biodiesel ternary blend provided lower smoke opacity and CO emissions than DF and B20. However, because of the high nitrogen content of this fuel, the NO_x level rose at lower power outputs due to the fuel NO_x formation mechanism. The thermal NO_x formation could be more vigorous at high and full power output as cylinder pressure and temperature increased. Consequently, the ternary fuel blend yielded less NO_x at these test conditions than the base fuels. In

addition, the ammonium hydroxide/diesel/biodiesel ternary also raised the CO₂ concentration due to its high fuel consumption rate and CO oxidation capability.

> The fuel injector was kept in the ternary fuel container for one month to address the corrosion effect of ammonium hydroxide. At the end of this period, the fuel injector cap nut was damaged by the corrosive effect of ammonium hydroxide. Because of the corrosive nature of ammonium hydroxide, it is necessary to use corrosive-resistant types of equipment for fuel analysis, transport, and storage.

> The lower engine performance for the ternary blend can be improved by introducing highly energetic nanomaterials into the fuel.

> The economic aspect of using ammonium hydroxide was not considered in this study. Ammonium hydroxide can be a promising fuel soon, but concerns are still related to its safety, engine performance, and compatibility with engine technology and fuel distribution systems. All of these indicate the necessity of conducting more extensive research.

ACKNOWLEDGEMENT

The author thanks Fatih Bilgin and his team in OYAK Güzel Enerji A.Ş. Fuel Analysis Laboratory for technical support.

REFERENCES

- [1] Z. Stępień, “A comprehensive overview of hydrogen-fueled internal combustion engines: Achievements and future challenges,” *Energies*, vol. 14, no. 20, p. 6504, 2021.
- [2] C. M. White, R. R. Steeper, and A. E. Lutz, “The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1292–1305, Aug. 2006.
- [3] S. Manigandan, J. I. Ryu, T. R. Praveen Kumar, and M. Elgendi, “Hydrogen and ammonia as a primary fuel – A critical review of production technologies, diesel engine applications, and challenges,” *Fuel*, vol. 352, p. 129100, 2023.
- [4] P. K. Selvan and N. G. Maheshwaran, “Theoretical Investigation on Ammonia as a Secondary fuel for IC Engines,” *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 362–365, 2018.
- [5] O. I. Awad, B. Zhou, K. Harrath, and K. Kadirgama, “Characteristics of NH₃/H₂ blend as carbon-free fuels: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022.
- [6] L. Xu and X.-S. Bai, “Numerical Investigation of Engine Performance and Emission Characteristics of an Ammonia/Hydrogen/n-Heptane Engine Under RCCI Operating Conditions,” *Flow, Turbul. Combust.*, 2023.
- [7] A. Dupuy, P. Brequigny, A. Schmid, N. Frapolli, and C. Mouna-Rousselle, “Experimental study of RCCI engine-Ammonia combustion with diesel pilot injection,” *J. Ammon. Energy*, vol. 01, pp. 011–020, 2023.
- [8] M. H. Dinesh and G. N. Kumar, “Experimental investigation of variable compression ratio and ignition timing effects on performance, combustion, and Nox emission of an ammonia/hydrogen-fuelled Si engine,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023.
- [9] L. Xu, S. Xu, X.-S. Bai, J. A. Repo, S. Hautala, and J. Hyvönen, “Performance and emission characteristics of an ammonia/diesel dual-fuel marine engine,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 185, p. 113631, 2023.
- [10] A. Yousefi, H. Guo, S. Dev, B. Liko, and S. Lafrance, “Effects of ammonia energy fraction and diesel injection timing on combustion and emissions of an ammonia/diesel dual-fuel engine,” *Fuel*, vol. 314, p. 122723, 2022.
- [11] A. K. Subramani, G. Duraisamy, N. Govindan, and A. K. Hossain, “An innovative method of ammonia use in a light-duty automotive diesel engine to enhance diesel combustion, performance, and

emissions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023.

[12] Z. Şahin, İ. Ziya Akcanca, and O. Durgun, “Experimental investigation of the effects of ammonia solution (NH₃OH) on engine performance and exhaust emissions of a small diesel engine,” *Fuel*, vol. 214, pp. 330–341, 2018.

[13] B. S. Sashikanth, C. S. Reddy, and K. Ravi, “Investigation and Study of Ammonium Hydroxide and Biodiesel Blend as an IC Engine Fuel,” *ARAI J. Mobil. Technol.*, vol. 3, no. 1, 2023.

[14] M. Pyrc, M. Gruca, A. Jamrozik, W. Tutak, and R. Juknelevičius, “An experimental investigation of the performance, emission and combustion stability of compression ignition engine powered by diesel and ammonia solution (NH₄OH),” *Int. J. Engine Res.*, vol. 22, no. 8, pp. 2639–2653, Jul. 2020.

[15] O. Elsanusi, “Cold flow improvement of biodiesel and investigation of the effect of biodiesel emulsification on diesel engine performance and emissions,” Lakehead University, 2017.

[16] A. Yousefi, H. Guo, S. Dev, S. Lafrance, and B. Liko, “A study on split diesel injection on thermal efficiency and emissions of an ammonia/diesel dual-fuel engine,” *Fuel*, vol. 316, p. 123412, 2022.

[17] T. Ayvalı, S. C. Edman Tsang, and T. Van Vrijaldenhoven, “The Position of Ammonia in Decarbonising Maritime Industry: An Overview and Perspectives: Part II: Costs, safety and environmental performance and the future prospects for ammonia in shipping,” *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 65, no. 2, pp. 291–300, 2021.

AN INNOVATIVE APPROACH TO IMPROVE THE GUIDANCE TRACKING METHODS OF AUTOMATED GUIDED VEHICLE (AGV) SYSTEMS WITH EXPERT SYSTEM APPROACHES

Ahmet Gürkan YÜKSEK¹

¹*Doç. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Sivas, TÜRKİYE.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7709-6360>*

Ahmet Utku ELİK²

²*Arş. Gör., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, Sivas, TÜRKİYE.*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-0298-9944>*

Mesut AĞKUŞ³

³*ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-4684-9055>*

ÖZET

Otomatik Yönlendirmeli Araçlar (AGV'ler), kendilerine verilen görevleri yerine getirmek için haritalama ve navigasyon teknolojilerini kullanarak hareket etme yeteneğine sahip, kılavuzlar tarafından yönlendirilen robotik araçlardır. Kamera, kızılötesi veya manyetik sensör verilerini kullanarak şerit kılavuz takibini gerçekleştirebilir ve komuta kontrol sisteminden gelen tanımlı rota planına göre hareket edebilirler. AGV'ler rota takibini bir kılavuz yardımı ile yapmaktadır. AGV sistemlerinde navigasyon yerel ve küresel olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yerel navigasyon ise üç kısma ayrılmaktadır bunlar; doğrudan, göreceli ve mutlak. Doğrudan yerel navigasyon manyetik özelliği olmayan siyah/beyaz bant, manyetik bant ve endüktif kablo ile, göreceli yerel navigasyon manyetik nokta ve lazer kılavuz ile ve son olarak mutlak yerel navigasyon sistemleri ise LİDAR gibi doğal kılavuz sistemlerini içermektedir. AGV robotların hareket planlamasında ki temel ister, kılavuz takibini farklı çevresel etkiler altında yüksek doğruluk ile gerçekleştirmektir. Bunun için iki önemli aşama bulunmaktadır. Birincisi AGV'lerin takip edecek olduğu kılavuzların tespit edilmesi, ikincisi ise hareket sistemini oluşturan motorların araç kinematiğine göre doğru yönde ve hızda tahrik edilmesidir. Önerilen sistemde kılavuz olarak kullanılan siyah çizginin tespiti kamera kullanılarak sağlanmıştır. Kameradan gelen geniş perspektifli görüntü kademeli olarak küçültülerek daha dar perspektifte daha öz ama problemi temsil eden görüntü bilgisine dönüştürülecek şekilde tasarlanmıştır. Bu sayede daha az bilgi ve işlem yükü ile gerçek zamana yakın, hızlı işlem yapılarak istenilen veri çıkarılabilmektedir. Bu çalışmada kamera ile elde edilen görüntü üzerindeki çizgi hattı birbirleri arasında aracın çalışma hızıyla doğru orantıda değişen mesafeye sahip iki adet sensör dizisi kullanılarak aracın sadece çizgiyi tespit etmesi değil çizginin ilerleyen kısımlarında akış yönünde tespit edilebilmesini sağlamıştır. Şerit kılavuzu tespit edildikten sonra sensör dizilerinden elde edilebilecek olası tüm senaryolar için üyelik fonksiyonları belirlenmiş olup Bulanık Mantık Kontrol (Fuzzy Logic Control) kullanılarak AGV robotun hareket katmanını oluşturan sol ve sağ motorlar için hız ve yön çıktıları üretilmektedir. Elde edilen hız ve yön bilgileri mikrodenetleyici tarafında PWM sinyallere dönüştürülerek AGV robot üzerindeki motorların kontrolü sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Otomatik Yönlendirmeli Araçlar, Çizgi Takibi, Görüntü İşleme, Bulanık Mantık.

ABSTRACT

Automated Guided Vehicles (AGVs) are robotic vehicles guided by guides, with the ability to move using mapping and navigation technologies to fulfil their assigned tasks. They can perform lane guidance tracking using camera, infrared or magnetic sensor data and move according to the defined

route plan from the command and control system. AGVs perform route tracking with the help of a guide. Navigation in AGV systems is divided into two as local and global. Local navigation is divided into three parts; direct, relative and absolute. Direct local navigation is performed with non-magnetic black/white tape, magnetic tape and inductive cable, relative local navigation is performed with magnetic point and laser guidance, and finally absolute local navigation systems include natural guidance systems such as LIDAR. The main requirement in motion planning of AGV robots is to realise the guidance tracking with high accuracy under different environmental effects. There are two important steps for this. The first is the determination of the guides that the AGVs will follow, and the second is to drive the motors that make up the motion system in the right direction and speed according to the vehicle kinematics. In the proposed system, the detection of the black line used as a guide is achieved by using a camera. The wide perspective image from the camera is designed to be gradually reduced and converted into image information representing the problem in a narrower perspective. In this way, the desired data can be extracted by performing fast processing close to real time with less information and processing load. In this study, the line on the image obtained with the camera is detected by using two sensor arrays with a distance between each other that varies in direct proportion to the operating speed of the vehicle, enabling the vehicle to detect not only the line but also the flow direction in the later parts of the line. After the lane guidance is detected, membership functions are determined for all possible scenarios that can be obtained from the sensor arrays, and speed and direction outputs are generated for the left and right motors that form the motion layer of the AGV robot using Fuzzy Logic Control. The obtained speed and direction information is converted into PWM signals on the microcontroller side to control the motors on the AGV robot.

Keywords: Automated Guided Vehicles, Line Tracking, Image Processing, Fuzzy Logic.

INTRODUCTION

Robots, known as Automated Guided Vehicles (AGV), are widely used in industry to move objects from an origin location to a destination or goal location. This generation of mobile robots is widely used in industrial applications to facilitate logistics and material handling procedures using advanced navigation in complex environments [1]. Due to the worldwide Coronavirus (Covid-19) pandemic that started in 2019, it has reduced the rate of human work in the manufacturing and production industry [2]. Therefore, AGV technology has attracted the attention of the manufacturing industry to ensure that operations are not disrupted and at the same time, the quality of work is maintained [3, 4]. This technology can be used for tasks such as transporting materials from the storage area to the production line, from the production line to the packaging area and vice versa. In addition, the development of this technology is not only focussed on the manufacturing industry but is also used in other application areas such as hospitals, restaurant food delivery services and construction [5, 6].

AGV technology has attracted great interest from researchers working on both electronic circuit design and embedded software. The AGV hardware part consists of sensors, robot kinematic mechanisms, battery management systems and actuator layers [7]. The AGV system is divided into three main components: vehicle capability, guidance tracking and route planning method [8]. Since our study focuses on the guidance tracking of AGV systems, more guidance tracking systems are analysed in this study.

Navigation in AGV systems is divided into two as local and global [31]. Local navigation is divided into three parts; direct, relative and absolute [32]. Direct local navigation includes magnetic tape and inductive cable, relative local navigation includes magnetic point and laser guidance and finally absolute local navigation includes natural guidance systems.

Local navigation techniques are a structure in which the AGV decides its position and orientation and can control its movement using externally equipped infrared, ultrasonic, laser and camera sensors [9], [10]. Magnetic tape, inductive wire, magnetic dots, laser guided and optical types are the main AGV local navigation techniques. Local navigation techniques are shown in Figure-1.

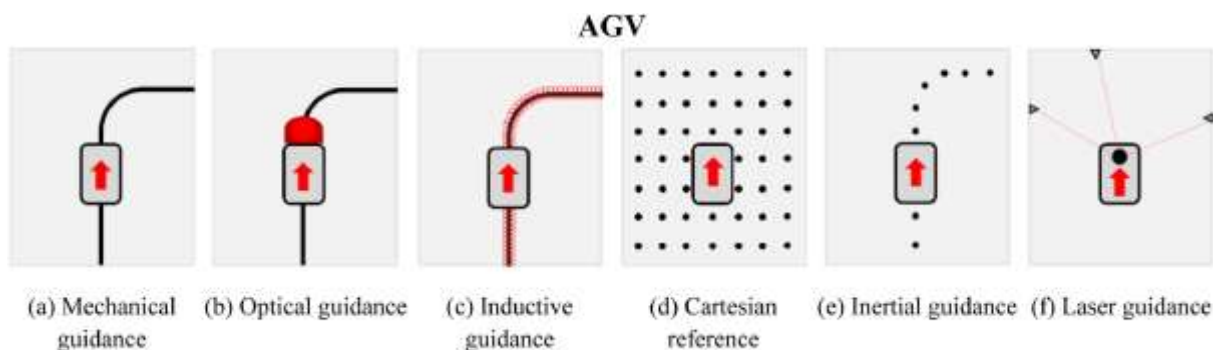


Figure-1 Guiding systems for AGVs s (top view of the system) [1].

In magnetic guidance tracking, AGVs are equipped with magnetic sensors and move along a predefined track created by a magnetic tape track [12]. A magnetic tape placed on the ground surface creates the guided route. Su et al [15] proposed a magnetic tracking approach to improve the positioning accuracy of AGVs. A super strong magnetic spike was tracked by a two-dimensional (2D) sensor array. The position and orientation were computed using sensor array data and a hybrid computational method such as Levenberg-Marquardt (LM) and Particle Swarm Optimisation (PSO) optimisation algorithms.

The basic principle of inductive wire for AGV navigation is the creation of a magnetic field as a result of current flowing through a conductive wire. When current flows through the coil, an electromotive force corresponding to the strength of the magnetic field is generated at the end terminal. With the coils placed on the front/rear side of the AGV vehicle, the magnetic field generated on the wire is detected. Rubanov et al [20] developed a low-cost AGV using a metal line sensor for track orientation and RFID tags for localisation, and as a result they show that the proposed navigation technology is consistent between computer simulation and pilot tests. This technique has the advantage of enabling full position control and navigation through accurate position tracking. However, a guided wire needs to be buried in the ground and the ground surface needs to be sliced for navigation guidance; the cost of implementation is incredibly expensive. Furthermore, regular maintenance is required and it is difficult to change the process and layout.

Magnetic dots are typically cylindrical magnets, also known as magnetic spikes and pins [21]. To navigate on the ground, the AGV can follow small cylindrical magnetic dots placed on the ground. A virtual track is created by placing magnetic dots everywhere [22]. Yan et al [23] proposed a method using dual magnetic spikes to guide an AGV. The input elements consist of an angle sensor and two high-precision magnetic sensors. A fuzzy controller was used to track the path with these sensors and as a result, they achieved high accuracy path tracking capability. The installation of path tracking by AGV using magnetic point is not very easy. A small hole should be made in the ground to place the magnet. Following the installation, epoxy adhesive is used to seal the hole. The results show that this navigation method is accurate when operating along the predetermined route of the AGV's position. However, this method is not suitable for dynamic environment.

Laser Guided Vehicles (LGV) utilise laser technology to perform positioning and guidance operations. [24]. Today, laser navigation is one of the most widely used navigation systems due to its reliability and accuracy [25]. Each laser guided device is usually mounted on the top of a mast and interacts with targets. The navigation device emits a 360-degree pattern of rotating laser arrays. [26]. Various reflector targets are reached by these arrays, which are bands or cylinders of various types [27]. The laser array signal is sent back to the AGV laser navigation device through the reflectors. The laser-guided system must receive at least three of these array feedbacks to calculate the positioning in triangulation form using highly complex algorithms. Zhou et al [30] highlighted the findings from their research on multi-sensor fusion used in the state-of-the-art AGV navigation using laser and inertial guidance. When the AGV moves as AMR, it relies on natural features or free navigation such as SLAM using Light Detection and Ranging (LiDAR) sensors or camera-based visual navigation systems to find its way [11].

As can be seen, many methods have been proposed and tested in the literature for the tracking of AGV systems. In the system we proposed in our study, we used a camera to detect the black line that we determined as a guide and Fuzzy Logic Control (FLC) to follow it.

METHOD

Fuzzy Logic (FL)

Fuzzy logic (FL) is a type of multivalued logic in which the truth values of variables can be any real number between 0 and 1. It was introduced by Lotfi A. Zadeh in 1965 [109]. In classical binary logic, an element either belongs or does not belong to a set (0 or 1) and such sets are called crisp. In fuzzy logic, on the other hand, it offers a more useful logic approach that fits real-world data by representing binary concepts, where crisp logic is limited to precise concepts, with softer determinants such as faster, slower, slightly slower [33].

Figure-2 shows the FL block diagram consisting of a precise input containing a grammatical variable. In this diagram, there is a fuzzification process involving a set of membership functions (MFs), an inference process involving MFs based on 'IF' and 'THEN' rules, a defuzzification process leading to a final output producing a logical plane, and finally a final output producing an optimal value.

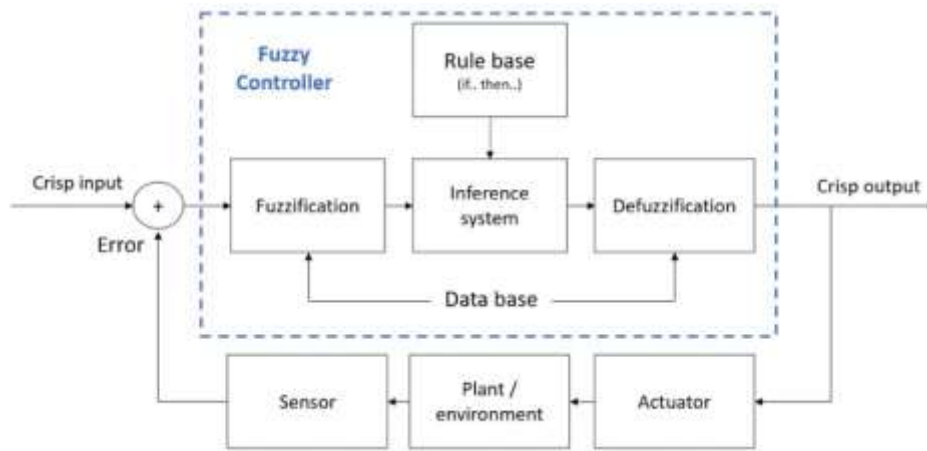


Figure-2 Fuzzy Logic Architecture [34]

Görüntü İşleme

An image is represented by its dimensions (height and width), which depend on the number of pixels. This pixel is a point on the image that receives a certain shade, opacity or colour. Usually an image is represented in one of the following forms: Grayscale (a pixel is an integer with a value between 0 and 255, where 0 is all black and 255 is all white), RGB (a pixel consists of 3 integers between 0 and 255, the integers represent the intensity of red, green and blue), RGBA (an extension of RGB with an additional alpha field representing the opacity of the image). Görüntü işleme, bir görüntüyü dijital bir forma dönüştürme ve ondan bazı yararlı bilgileri çıkarmak için belirli işlemleri gerçekleştirme işlemidir. The image processing system usually treats all images as 2D signals while applying certain predetermined signal processing methods [35].

The development of autonomous systems or object detection based systems based on environment analysis with camera images is the basis of many academic and theoretical studies [36, 37, 38, 39]. Camera images provide comprehensive visual information about the position, shape, size, colour and motion of objects or environments. In particular, using this information, an automated system or artificial intelligence model can successfully analyse the environment. This detailed information can enable detailed analysis of environments and generate a more comprehensive perceptual feedback.

In the light of all these explanations, it is an accepted fact that the autonomous line following system, which is the subject of this study, is a suitable method for environment detection using a camera [40]. The camera can flexibly detect and process colour, shape and position information of real objects in the environment in harmony with the environment. The real-time nature of the images allows the system to react quickly to instantaneous changes and information.

The flow given in Figure-3 is a visualisation that briefly summarises the theoretical structure, data flow and operation processes of the proposed work. The system input information is obtained by taking camera images with an SCB (Single Board Computer) that performs image processing operations on the Linux operating system. These data, which are generated as numerical values, are transferred to another SCB, which is also responsible for the movement of the motors, via I2C communication protocol. Fuzzy analysis algorithms are also run on this second SCB and the coefficients for the PWM signals required for the version control of the motors are generated and the operation of the system is controlled.

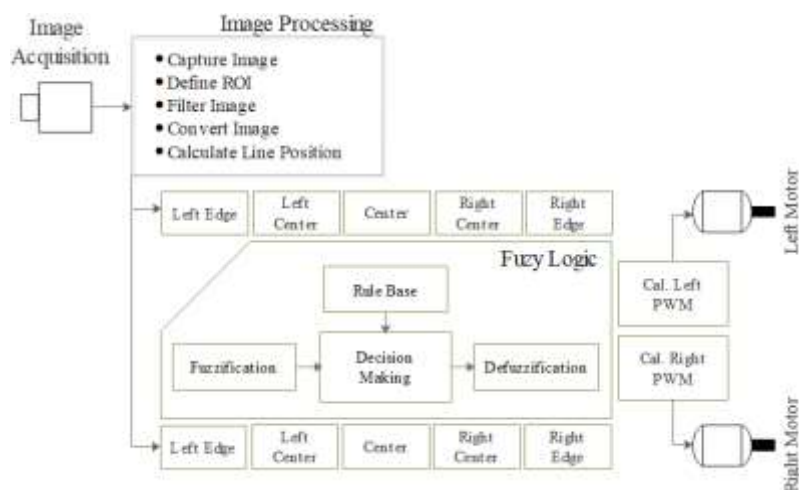


Figure-3 General Architecture of the System

The line tracking model of the AGV system consists of two basic steps. In the first step, the line on the ground is detected by image processing algorithms and its position on the obtained image is calculated. In the second step, the position information of the obtained line is processed by the expert system and the motor control commands required for line tracking and the driving of the motors in accordance with the 4WD motion kinematics of the AGV vehicle are performed.

In the proposed method, it is very important that the black line selected as a guide is detected by the camera, processed, interpreted and transferred to the expert system in near real time. Real-time image processing is the process of quickly perceiving and organising digital images in a limited time frame. The image obtained from the camera placed in the front-centre of the AGV vehicle with a resolution value of 320x240 pixels is divided into areas of interest as shown in Figure-4. The image information is divided into 4 equal regions of 60 pixels on the vertical axis. From these regions, the images in the range of 0-60 and 120-180 vertical pixels are determined as regions of interest (RoI), and the regions outside of this are determined as areas of interest (OoI). No processing is performed on the image fragments corresponding to the areas of interest. Input data to the expert system is created by determining the position of the line on the image information in the regions determined as areas of interest.

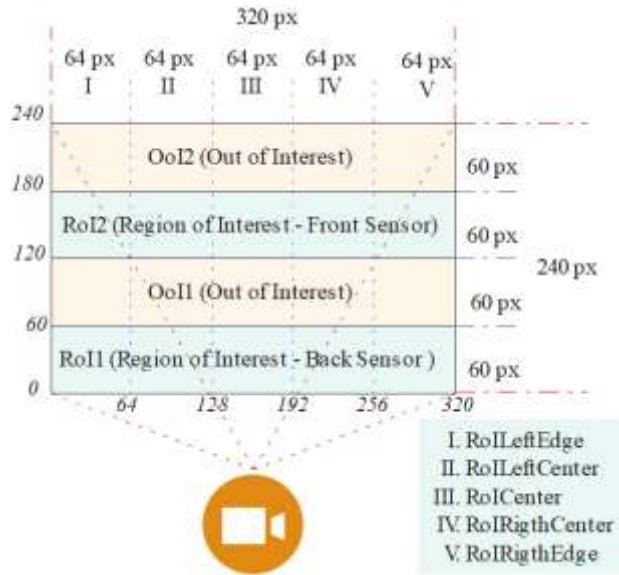


Figure-4 Camera Image Segmentation

The regions within the region of interest are divided into 5 equal regions with a value of 64 pixels on the horizontal axis. The purpose of using these regions is to determine which side of the black line used as a guide is relative to the AGV vehicle. In our proposed system, these regions are labelled as given below;

- 0 - 64 px : LeftEdge
- 64 - 128 px : LeftCenter
- 128 - 192 px : Center
- 192 - 256 px : RightCenter
- 256 - 320 px : RightEdge

The final segmentation in the camera field of view for the prototype vehicle used in the modelling of the line detection system is in the pixel ratios given in Figure-4. These ratios can be updated according to the horizontal speed of the AGV system and the height of the camera above the ground, and the system can dynamically adapt to different operating conditions. How to use the black line image to generate the data to be used for training the expert system is explained in Table-1.

Table 1 – Determining Line Input Value

```

Capture camera image
OoI ( Out of Interest) extract parts from the image information
{ OoI_1 → [60 pix-120 pix, 0 pix -320 pix] range
  OoI_2 → [180 pix-240 pix, 0-320 pix] range }
RoI ( Region of Interest) take the parts
{ Front Sensor -> RoI_1 → [120-180 pix, 0-320 pix] range
  Back Sensor -> RoI_2 → [0-60 pix, 0-320 pix] range } define as
For Each RoI
{ Image processing, filtering
  Detect line, center_point =(First pixel + last pixel)/2
  send the point value to the expert system }
    
```


After the midpoint of the detected black line in the RoI1 and RoI2 areas of interest is calculated, the region in the range that corresponds to the regions divided into 5 equal parts on the horizontal axis is assigned a value of "1" and the other regions are assigned a value of "0". In this model designed for line detection of AGV system, 2 sensor array values with 5 elements are produced as a result. These values are given as input data to the expert system. Against these values, the control commands of the motors in the AGV system are generated by the expert system. In our proposed system, there are 3 different motor control stages (-1, 0 and 1). If we explain these steps;

Table 2 – Determining Line Input Value

Tier	Direction	PWM Duty Cycle
-1	Backward	% 75
0	Forward	% 100
1	Forward	% 75

After the guide detection, which is the first part of the guide tracking system, motor control commands are generated for the movement of the AGV vehicle with the fuzzy system. This architecture is given in Figure-5.

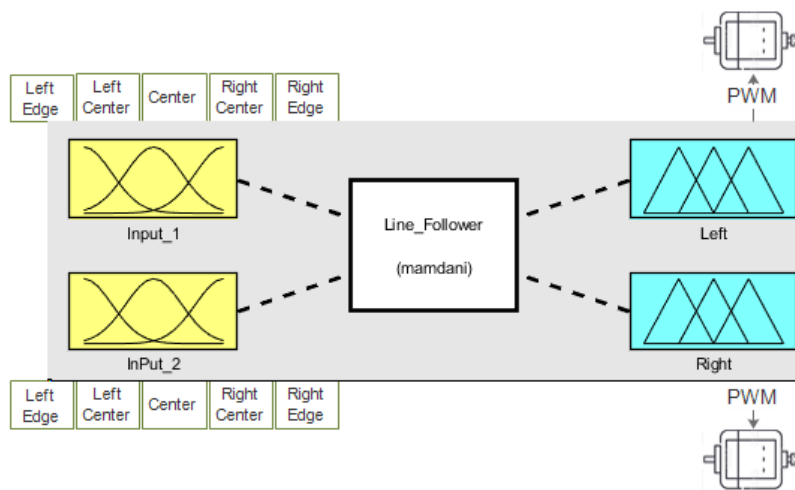


Figure-5 Fuzzy System Architecture

As a result of our trials in the prototype vehicle developed for the test of the AGV system, data sets were determined for all regions where the black line could possibly be detected to be used in the training of the fuzzy logic control (FLC) system that will produce the control level information of the motors on the vehicle after line detection. And with these training data sets, membership functions for the fuzzy logic control system were determined.


```
MF4='FrRgCt':'gauss2mf',[10.3 217 13.7 274.7]
MF5='FrRgEd':'gauss2mf',[13.1 288.4 13.6 344]
```

Figure-6-a – Fuzzy Input for Sensor 1

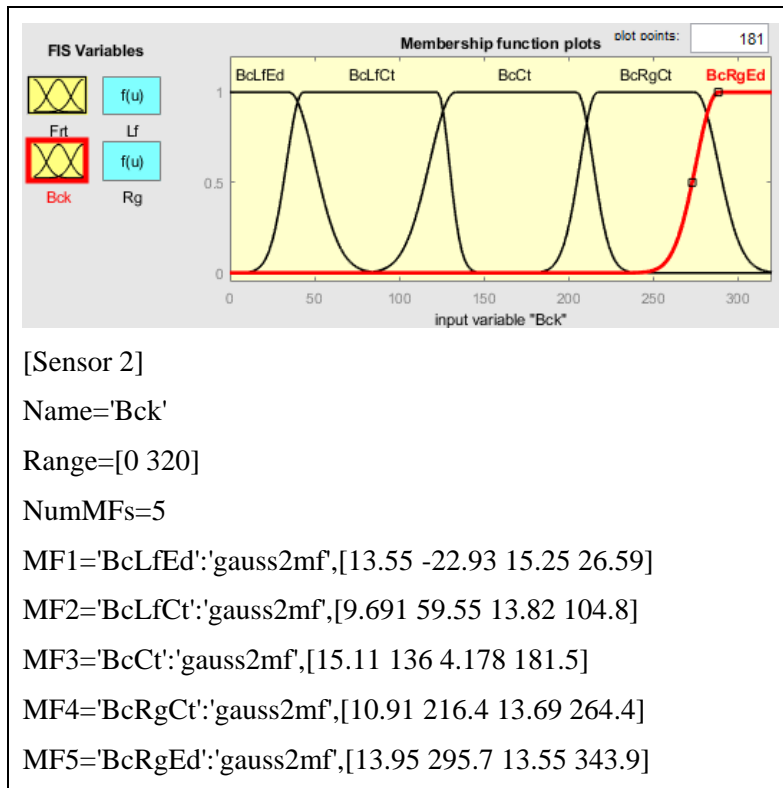
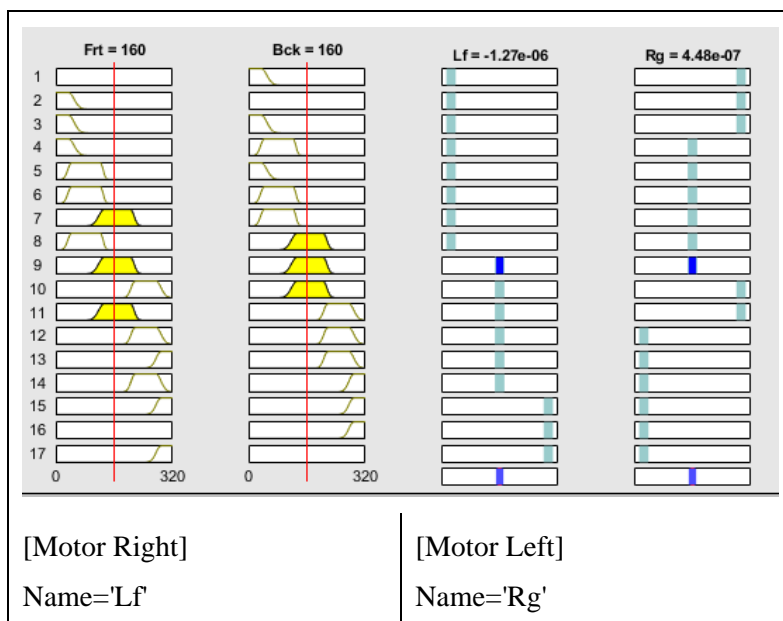


Figure 6-b – Fuzzy Input for Sensor 2

The fuzzy rules that will control the motor control stages with the line information received from the camera were created using the truth table given in Table 3. The parametric values of the membership function of this structure are defined for RoI1 and RoI2 as given in Figure-7.



Range=[-1 1]	Range=[-1 1]
NumMFs=3	NumMFs=3
MF1='BCK': 'constant', [-1]	MF1='BCK': 'constant', [-1]
MF2='CST': 'constant', [0]	MF2='CST': 'constant', [0]
MF3='RWD': 'constant', [1]	MF3='RWD': 'constant', [1]

Figure-7 Fuzzy System Rules

RESULTS AND DISCUSSION

The goal of the designed system is to equip a mechanical system with the ability to produce very fast outputs and autonomous movement as a result of the combination of different algorithms with different hardware structures. Therefore, this system should be able to react quickly and reliably, comply with time constraints, and work in harmony with all its components to minimize latency and meet timing requirements. Unlike similar approaches, the system is designed to gradually reduce the wide perspective image from the camera in the line detection process and convert it into a more concise image information in a narrower perspective, but more concise image information to represent the problem. In this way, the desired data can be extracted with faster processing over less information. In this study, the image information is divided into two parts and planned as two different sensors. However, the system has the dynamism to work with more partitions. The fact that the line information is taken from two different regions of the image at a distance has also added the ability to detect not only the presence of the line but also the flow direction. Similar studies are weaker at this point. The performance of the system was increased by loading the image capture, image processing processes and driving the motors by generating PWM values with the fuzzy system on two different hardware structures. The computational load of the system is designed to provide fast feedbacks by loading the computational load on two different hardware. The time between the acquisition of a snapshot and the conversion of the output of this snapshot into the control commands required for the motors was kept below 0.1 s, ensuring that the planned system is within the acceptance limits.

CONCLUSION AND RECOMMENDATION

As a result, in the method we have proposed, an innovative guidance tracking system for AGV systems has been realised at speeds close to real time. By increasing the motor control stages produced by the fuzzy logic control system, smoother turns can be obtained instead of sharp turns.

REFERENCES

- [1] G. Fragapane, R. de Koster, F. Sgarbossa, and J. O. Strandhagen, “Planning and control of autonomous mobile robots for intralogistics: Literature review and research agenda,” *Eur. J. Oper. Res.*, vol. 294, no. 2, pp. 405–426, Oct. 2021.
- [2] A. Kumar, S. Luthra, S. K. Mangla, and Y. Kazançoğlu, “COVID-19 impact on sustainable production and operations management,” *Sustain. Oper. Comput.*, vol. 1, pp. 1–7, Jan. 2020.
- [3] M. Cardona, A. Palma, and J. Manzanares, “COVID-19 pandemic impact on mobile robotics market,” in *Proc. IEEE ANDESCON*, Oct. 2020, pp. 1–4.
- [4] C. Zhou, S. Zhu, M. G. H. Bell, L. H. Lee, and E. P. Chew, “Emerging technology and management research in the container terminals: Trends and the COVID-19 pandemic impacts,” *Ocean Coastal Manage.*, vol. 230, Nov. 2022, Art. no. 106318
- [5] M. Prabhakar, V. Paulraj, J. A. Dhanraj, S. Nagarajan, D. A. K. Kannappan, and A. Hariharan, “Design and simulation of an automated guided vehicle through Webots for isolated COVID-19 patients in hospitals,” in *Proc. IEEE 4th Conf. Inf. Commun. Technol. (CICT)*, Dec. 2020, pp. 1–5.

- [6] J. Bačík, P. Tkáč, L. Hric, S. Alexovič, K. Kyslan, R. Olexa, and D. Perduková, “Phollower—The universal autonomous mobile robot for industry and civil environments with COVID-19 germicide add-on meeting safety requirements,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 21, p. 7682, Oct. 2020.
- [7] S. Vishwakarma, “Components of automated guided vehicle: A review,” *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 373–375, Jan. 2019.
- [8] F. Gul, W. Rahiman, and S. S. N. Alhady, “A comprehensive study for robot navigation techniques,” *Cogent Eng.*, vol. 6, no. 1, Jan. 2019, Art. no. 1632046.
- [9] L. Lynch, T. Newe, J. Clifford, J. Coleman, J. Walsh, and D. Toal, “Automated ground vehicle (AGV) and sensor technologies—A review,” in *Proc. 12th Int. Conf. Sens. Technol. (ICST)*, Dec. 2018, pp. 347–352.
- [10] R. Dave and S. Sheth, “A review on design & navigation techniques of automated guided vehicles systems (AGVs),” *J. Emerg. Technol. Innov. Res.*, vol. 76, pp. 128–133, Jan. 2019.
- [11] P. Udvardy and K. Széll, “Advanced navigation of automated vehicles in smart manufacturing,” *Acta Technica Napocensis*, vol. 60, no. 1, pp. 11–14, 2019.
- [12] Z. Jiang, Y. Xu, and L. Sun, “A novel path tracking controller for magnetic guided AGVs,” in *Proc. 33rd Chin. Control Decis. Conf. (CCDC)*, May 2021, pp. 3292–3296.
- [15] S. Su, X. Zeng, S. Song, M. Lin, H. Dai, W. Yang, and C. Hu, “Positioning accuracy improvement of automated guided vehicles based on a novel magnetic tracking approach,” *IEEE Intell. Transp. Syst. Mag.*, vol. 12, no. 4, pp. 138–148, Dec. 2018.
- [20] V. Rubanov, D. Bushuev, E. Karikov, A. Bazhanov, and S. Alekseevsky, “Development a low-cost navigation technology based on metal line sensors and passive RFID tags for industrial automated guided vehicle,” *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 15, no. 20, pp. 2291–2297, 2020.
- [21] M. N. Tamara, A. Darmawan, N. Tamami, C. Sugianto, S. Kuswadi, and B. Pramujati, “Electronics system design for low cost AGV type forklift,” in *Proc. Int. Conf. Appl. Sci. Technol. (iCAST)*, Oct. 2018, pp. 464–469.
- [22] B. Xu and D. Wang, “Magnetic locating AGV navigation based on Kalman filter and PID control,” in *Proc. Chin. Autom. Congr. (CAC)*, Nov. 2018, pp. 2509–2512.
- [23] Q. F. Yan, H. Yan Hu, T. P. Hang, and Y. Si Fu, “Path tracking of INS AGV corrected by double magnetic nails based on fuzzy controller,” in *Proc. IEEE 3rd Adv. Inf. Manage., Communicates, Electron. Autom. Control Conf. (IMCEC)*, Oct. 2019, pp. 1732–1735.
- [24] W. P. N. D. Reis and O. M. Junior, “Sensors applied to automated guided vehicle position control: A systematic literature review,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 113, nos. 1–2, pp. 21–34, Mar. 2021.
- [25] P. Cicconi, R. Raffaelli, L. Postacchini, A. Monteriù, E. Pallotta, M. Prist, F. E. Ciarapica, and M. Germani, “Analysis of LGV usage for the improvement of a customized production,” *Proc. Manuf.*, vol. 51, pp. 1606–1613, Jan. 2020.
- [26] I. S. Mohamed, A. Capitanelli, F. Mastrogiovanni, S. Rovetta, and R. Zaccaria, “A 2D laser rangefinder scans dataset of standard EUR pallets,” *Data Brief*, vol. 24, Jun. 2019, Art. no. 103837.
- [27] H. Xu, J. Xia, Z. Yuan, and P. Cao, “Design and implementation of differential drive AGV based on laser guidance,” in *Proc. 3rd Int. Conf. Robot. Autom. Sci. (ICRAS)*, Jun. 2019, pp. 112–117.
- [28] J. Shi, “Laser guided four-wheel drive AGV trolley,” in *Proc. AIP Conf.*, 2019, Art. no. 020060.
- [29] Z. Ma, O. Postolache, and Y. Yang, “Obstacle avoidance for unmanned vehicle based on a 2D LiDAR,” in *Proc. Int. Conf. Sens. Instrum. IoT Era (ISSI)*, Aug. 2019, pp. 1–6.
- [30] S. Zhou, G. Cheng, Q. Meng, H. Lin, Z. Du, and F. Wang, “Development of multi-sensor information fusion and AGV navigation system,” in *Proc. IEEE 4th Inf. Technol., Netw., Electron. Autom. Control Conf. (ITNEC)*, Jun. 2020, pp. 2043–2046.

- [31] A. N. A. Rafai, N. Adzhar, and N. I. Jaini, "A review on path planning and obstacle avoidance algorithms for autonomous mobile robots," *J. Robot.*, vol. 2022, Dec. 2022, Art. no. 2538220.
- [32] F. Gul, W. Rahiman, and S. S. N. Alhady, "A comprehensive study for robot navigation techniques," *Cogent Eng.*, vol. 6, no. 1, Jan. 2019, Art. no. 1632046.
- [33] L. A. Dias, R. W. de Oliveira Silva, P. C. da Silva Emanuel, A. F. Filho, and R. T. Bento, "Application of the fuzzy logic for the development of autonomous robot with obstacles deviation," *Int. J. Control, Autom. Syst.*, vol. 16, no. 2, pp. 823–833, Apr. 2018.
- [34] M. Aizat, A. Azmin and W. Rahiman, "A Survey on Navigation Approaches for Automated Guided Vehicle Robots in Dynamic Surrounding," in *IEEE Access*, vol. 11, pp. 33934-33955, 2023, doi: 10.1109/ACCESS.2023.3263734.
- [35] L. G. Kovasznay ve H. Joseph, "Image Processing", *Proc. IRE*, 43, 5, 560-570, (1955).
- [36] X. Wu, W. Li, D. Hong, R. Tao, ve Q. Du, "Deep Learning for Unmanned Aerial Vehicle-Based Object Detection and Tracking: A survey", *IEEE Geosci. Remote Sens. Mag.*, 10, 1, 91-124, Mar.(2022).
- [37] R. Sahba, A. Sahba, ve F. Sahba, "Using a Combination of LiDAR, RADAR, and Image Data for 3D Object Detection in Autonomous Vehicles", içinde 2020 11th IEEE Annual Information Technology, Electronics and Mobile Communication Conference (IEMCON), Vancouver, BC, Canada: IEEE, 0427-0431, (2020).
- [38] P. G. Pawar ve V. Devendran, "Scene Understanding: A Survey to See the World at a Single Glance", içinde 2019 2nd International Conference on Intelligent Communication and Computational Techniques (ICCT), Jaipur, India: IEEE, 182-186, (2019).
- [39] V. Miles, F. Gurr, ve S. Giani, "Camera-Based System for the Automatic Detection of Vehicle Axle Count and Speed Using Convolutional Neural Networks", *Int. J. Intell. Transp. Syst. Res.*, 20, 3, 778-792, (2022).
- [40] J. Sarwade, S. Shetty, A. Bhavsar, M. Mergu, ve A. Talekar, "Line Following Robot Using Image Processing", içinde 2019 3rd International Conference on Computing Methodologies and Communication (ICCMC), Erode, India: IEEE, 1174-1179, Mar. (2019).

ANALİTİK HİYERARŞİ PROSES (AHP) YÖNTEMİ İLE ÇELİK ENDÜSTRİSİ TESİS YERİ SEÇİMİ

STEEL INDUSTRY PLANT LOCATION SELECTION WITH ANALYTIC HIERARCHY PROCESS (AHP) METHOD

Yasin KAYMAZ¹

¹*Harran Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye*

Gencay SARIŞIK¹

¹*Harran Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye*

ÖZET

Artan rekabet koşulları ve küreselleşen dünya, işletmelerin başarısı için doğru bir kuruluş yerinin belirlenmesini kritik hale getirmiştir. Özellikle Türkiye'deki çelik endüstrisi gibi ekonomik potansiyele sahip sektörlerde, kuruluş yeri seçimi sektör yatırımları açısından hayati bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada, çelik endüstrisinde bir fabrikanın kuruluş yeri tespiti için bir karar destek modeli önerilmektedir. Dört aday yer arasından en uygun yerin belirlenmesi amacıyla matematiksel ve mantıksal model temelli çok kriterli karar verme yöntemi olan AHP kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kuruluş yeri değerlendirme kriterlerinde arazi, hammadde, ulaşım ve işletme maliyeti dikkate alınmıştır. Bu kriterlerin karmaşıklığı ve kuruluş yeri alternatiflerinin çeşitliliği göz önüne alınarak AHP yöntemi kullanılarak çözümler üretilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Uygulamanın, diğer endüstrilerdeki kuruluş yeri seçim problemleri için bir öngörü oluşturabileceği düşünülmektedir. Bu önerilen karar destek modeli, işletmelerin etkin bir şekilde kuruluş yerlerini seçmelerine ve rekabet avantajı elde etmelerine yardımcı olabilir. Ayrıca, çeşitli karar verme yöntemlerinin bir araya getirilmesiyle daha kapsamlı ve güvenilir bir değerlendirme sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çelik endüstrisi, Çok kriterli karar verme yöntemi, AHP yöntemi, Kuruluş yeri seçimi

ABSTRACT

Increasing competition conditions and a globalizing world have made it critical to determine the right location for the success of businesses. Especially in sectors with economic potential, such as the steel industry in Turkey, the choice of location is vital for investments in the sector.

In this study, a decision support model is proposed for the location of a plant in the steel industry. AHP, a mathematical and logical model based multi-criteria decision making method, is used to determine the most suitable location among four candidate locations. Land, raw materials, transportation and operating cost are considered in the location evaluation criteria used in the study. Considering the complexity of these criteria and the diversity of establishment location alternatives, solutions were generated using the AHP method and the results obtained were compared. It is thought that the application can provide an insight for the location selection problems in other industries. This proposed decision support model can help businesses to choose their location efficiently and gain competitive advantage. Moreover, a more comprehensive and reliable evaluation is provided by combining various decision-making methods.

Keywords: Steel industry, Multi-criteria decision making method, AHP method, Location selection

1. Giriş

Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) yöntemlerinin çeşitli planlama aşamalarında etkili ve yoğun bir şekilde kullanıldığına vurgu yapılmaktadır. Bu yöntemler, tedarikçi seçiminden yatırım projelerinin

değerlendirilmesine, işgücü planlamasından kuruluş yeri seçimine kadar çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4]. Ayrıca, sağlık, ekonomi-finans, bilişim, otomotiv, enerji, savunma, tarım gibi farklı sektörlerde stratejik karar verme süreçlerinde etkin bir rol oynadığı vurgulanmıştır [5]. ÇKKV yöntemlerinin geniş bir uygulama yelpazesi bulunduğunu ve farklı sektörlerde stratejik kararların alınmasında önemli bir araç olduğunu göstermektedir. ÇKKV yöntemleri, çoklu kriterlere dayalı karar verme süreçlerinde kullanılarak, planlama ve stratejik karar alma aşamalarında karar vericilere rehberlik etmektedir. Bu da şirketlerin, projelerin, ve sektörlerin daha etkili ve bilinçli kararlar almasına yardımcı olmaktadır.

Kuruluş yerinin seçilmesinin, bir işletmenin yatırımının ilk aşaması olduğu ve üretim/hizmet süreçlerini sürdüreceği coğrafi konumların belirlenmesi sürecini içerdiği belirtilmiştir. Kuruluş yeri kararının, alternatifler arasında tanımlama, analiz etme, değerlendirme ve seçim sürecini içerdiği ifade edilmiştir. Tesis yerinin seçimi, işletmeler için maliyet açısından maliyeti yüksek ve tekrar kurulumu zor olduğu için kritik bir karardır. Ayrıca, tesisin uzun vadeli faaliyet göstermesi istenilmektedir [6,7].

Tesis yerinin belirlenmesi karmaşık bir süreçtir. Bir dizi somut ve soyut faktöre bağlıdır. Genel amaçlar arasında kurulum maliyetini düşürme, tesis, depo ve talep noktaları arası mesafeyi en aza indirme, toplam maliyetleri düşürme ve müşteri taleplerini en iyi şekilde karşılama yer almaktadır. Ayrıca, enerji maliyetleri, çevre ve sosyal hedeflerin de son yıllarda önemli kısıtlamalar olarak görüldüğü belirtilmiştir [8, 9].

Literatür taramasında çeşitli sektörlerde yer seçimi konusunda kullanılan farklı çok kriterli karar verme (ÇKKV) tekniklerini ve bu tekniklerin hangi faktörleri dikkate aldığını incelemektedir. Otel yer seçimi sürecinde yerel ekonomik ortam, yerel mevzuat, bina yüksekliği, araç parkları, kamusal alanlar, trafik durumu ve ulaşım gibi faktörlerin dikkate alınması gerektiğini belirtilmiştir[10]. Farklı sektörlerde hastane, lokanta, kütüphane, alışveriş merkezi, lojistik işletme, dağıtım merkezi, banka şubesi gibi farklı sektörlerde yer seçimi çalışmaları yapılmıştır[11-16]. TOPSIS, PROMETHEE, ELECTRE, DEMATEL, Gri Teori, VIKOR gibi çok kriterli karar verme teknikleri farklı sektörlerde yer seçimi problemlerine uygulanmıştır [17-20]. Literatürde çok kriterli yer seçimi problemlerine yaklaşımın geniş bir yelpazesini kapsayan ve çeşitli sektörlerde uygulamalara odaklanan bir bakış sunmaktadır.

Türkiye'de İstanbul, İzmir, Kocaeli, Adana Bursa ve Eskişehir illerinde çelik imalatının yoğunlaştığı ancak sınırlı olmadığı bölgelerdir. Çelik endüstrisi, genellikle lojistik avantajlar, altyapı, hammadde erişimi ve işgücü gibi faktörlere bağlı olarak belirli bölgelerde yoğunlaşmaktadır. Ancak, sektördeki değişiklikler ve yatırımlarla birlikte, çelik imalatının yoğun olduğu bölgelerde zaman içinde değişiklikler olabilmektedir. Diyarbakır, Türkiye'nin güneydoğusunda bulunan bir şehirdir ve çelik imalat sektörü açısından stratejik bir konuma sahiptir. Diyarbakır ili çevresindeki bölgelerin ihtiyaçlarını karşılayacak bir çelik üretim merkezi haline gelebilme potansiyeline sahip olması tesisin kuruluş yerinin belirlenmesi özgün değerini artırmaktadır. Bunun için inşaat, altyapı projeleri ve diğer endüstriyel faaliyetler için çelik talebi, ulaşım ağlarına yakınlığı, çelik ürünlerinin taşınması ve dağıtılması için kolaylık sağlaması, devlet tarafından sağlanan teşvikler, çelik üretimi için cazip hale getirmesi gerekmektedir.

Bu çalışma, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde çelik üretim yapacak bir çelik fabrikası kurma amacıyla AHP yöntemi kullanılarak yer tespiti yapmayı hedeflemektedir. İlk olarak, Türkiye'deki çelik endüstrisinin potansiyeli ele alınmıştır. Ardından, kuruluş yeri seçimine ilişkin literatürde yapılmış çalışmalar ve AHP yöntemi bu analizdeki kullanılabilirliği incelenmiştir. AHP algoritmalarının kullanıldığı uygulama detayları açıklanmıştır. Sonuç olarak, elde edilen çözümler değerlendirilmiş, sonuçlar karşılaştırılarak en uygun kuruluş yerinin belirlenmesi sağlanmıştır.

2.Yöntem

AHP (Analitik Hiyerarşi Prosesi), başlangıçta Myers ve Alpert tarafından uygulanmış ve 1970'li yıllarda Saaty tarafından çoklu kriter içeren karmaşık karar verme süreçleri için matematiksel bir teori olarak ortaya konmuştur. AHP'nin temel hedefi, farklı kriterlerin ve alternatiflerin bulunduğu bir hiyerarşik ağ yapısı kullanarak uygun çözümün analiz edilmesini sağlamaktır [21]. AHP metodolojisinin temel adımları:

1. **Problem Tanımı:** İlk adım, karar verme problemi hakkında net bir anlayış geliştirmek ve problemi tanımlamaktır. Hangi kararın alınması gerektiği, hangi kriterlerin önemli olduğu ve hangi alternatiflerin değerlendirildiği gibi temel soruları yanıtlamak önemlidir.
2. **Kriterlerin Belirlenmesi:** AHP'de, karar verme sürecini etkileyen kriterler belirlenir. Bu kriterler, kararın temel taşlarıdır ve genellikle problemi daha küçük parçalara bölmek için kullanılırlar.
3. **Alternatiflerin Belirlenmesi:** Probleme ilgili mevcut alternatifler veya seçenekler belirlenir. Bu adım, hangi alternatiflerin değerlendirmeye alınacağını belirlemeyi içerir.
4. **İkili Karşılaştırma Matrisinin Oluşturulması:** AHP'nin temelini oluşturan adım, kriterlerin ve alternatiflerin çiftler halinde karşılaştırılmasını içerir. Bu karşılaştırmalar, bir karşılaştırma matrisi oluşturmak için kullanılır. Her bir çift kriter veya alternatif için, hangisinin diğerine göre daha önemli olduğu bir ölçek kullanılarak belirtilir.
5. **Karşılaştırma Matrisinin Normalize Edilmesi:** İkili karşılaştırma matrisi oluşturulduktan sonra, bu matris normalize edilir. Bu, her satırın toplamına bölünerek her satırın toplamı 1 olacak şekilde yapılır. Bu, karşılaştırmalar arasındaki tutarlılığı sağlamak için önemlidir.
6. **Öncelikli Kriterlerin ve Alternatiflerin Belirlenmesi:** Öncelikli kriterler ve alternatifler hesaplanır. Bu, her kritere ve alternatife ağırlık veya öncelik derecesi verilmesini içerir.
7. **Tutarlılık Kontrolü:** Bu adım, karşılaştırma matrisinin tutarlılığını kontrol etmeyi içerir. AHP'nin bir temel prensibi, matrisin tutarlılığının sağlanmasıdır. Eğer matris tutarlı değilse, karşılaştırmalar gözden geçirilir ve düzeltilir.
8. **Sonuçların Değerlendirilmesi:** Son adımda, öncelikli kriterler ve alternatifler kullanılarak en iyi seçeneği belirlemek için karar verme modeli kullanılır. Bu sonuçlar, karar verme sürecinin sonucunu oluşturur.

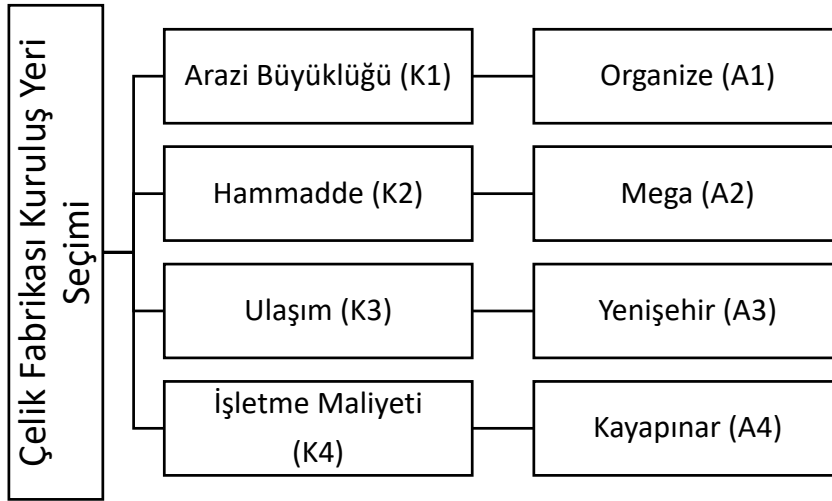
Kriterlerin ağırlıklarını belirlemede, sıkça kullanılan bir yöntem olan 1-9 arasındaki numaralandırılmış ölçek, Çizelge 1'de gösterilmiştir [21].

Çizelge 1. İkili karşılaştırma yönteminde kullanılan ölçek

Önem Değerleri	Değer Tanımları
1	Eşit Önemde
3	Biraz Daha Önemli(Az Üstünlük)
5	Oldukça Önemli (Fazla Üstünlük)
7	Çok Önemli (Çok Üstünlük)
9	Son Derece Önemli(Kesin Üstünlük)
2,4,6,8	Ara Değerler(Uzlaşma Değerleri)

3.Bulgular

AHP yöntemi, Şekil 1'de belirlenen hiyerarşik yapıya dayanarak geliştirilen çözümü içermektedir. Elde edilen matrisler, işlem sırasına göre düzenlenmiştir.



Şekil 1. Uygulamanın şematik yapısı

Çizelge 2'de, karar kriterleri ve açıklamaları bulunmaktadır. Ayrıca, Çizelge 3'te, kriterlere ait ikili karşılaştırma matrisleri sunulmuş ve her bir kriter için alternatiflerin ikili karşılaştırmaları hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Karar Kriterleri ve açıklamalar

Kısaltma	Tanımlama	Ana Kriter
K1	Değerlendirilen alanın büyüklüğü	Arazi büyüklüğü
K2	Fabrikanın kullanacağı hammaddenin faaliyetlerine yakınlığı	Hammadde
K3	Tesisin kurulacağı yerin ana yollara yakınlığı ve merkeze uzaklığı	Ulaşım
K4	Malzeme, insan kaynağı ve hizmet temininin maliyeti	İşletme maliyetleri

Çizelge 3. Kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	K1	K2	K3	K4
K1	0.1519	0.1476	0.2143	0.2307
K2	0.7595	0.6878	0.6429	0.6923
K3	0.0506	0.0764	0.0714	0.0769
K4	0.0380	0.0983	0.0714	0.0769

Çizelge 4'te, alternatifler için hesaplanan öz vektörler matrisi sunulmuştur.

Çizelge 4. Alternatiflerin öz vektörleri

	K1	K2	K3	K4
A1	0.6595	0.6405	0.5876	0.6354
A2	0.1425	0.0422	0.1742	0.1139
A3	0.1115	0.1180	0.1049	0.1385
A4	0.0805	0.1362	0.1331	0.1118

Çizelge 5'te hesaplanan kriterlerin öz vektörleri sunulmuştur. Bu öz vektörler, her bir kriterin önem derecesini temsil eden ağırlıklar olarak kullanılmıştır.

Çizelge 5. Kriterlerin öz vektörleri

W=	W1	0.2101
	W2	0.6956
	W3	0.0688
	W5	0.0712

Alternatiflerin öz vektörleri ile kriterlerin öz vektörleri çarpılarak alternatiflerin standart karar matrisi elde edilmektedir. Çizelge 6'da alternatiflerin standart karar matrisi verilmiştir.

Çizelge 6. Alternatiflerin standart karar matrisi

	K1	K2	K3	K4
A1	0.1385	0.4455	0.0404	0.0452
A2	0.0299	0.0293	0.0119	0.0081
A3	0.0234	0.0820	0.0073	0.0098
A4	0.0169	0.0947	0.0092	0.0079

AHP yönteminin final aşamasında, kriterlerin öncelikleriyle her bir kriter temelinde bulunan alternatif öncelikleri çarpılarak, her kuruluş yerinin öncelik ağırlıkları belirlenmiştir. Bu ağırlıklar, 0 ile 1 arasında değişen değerlere sahiptir ve en yakın 1'e sahip olan alternatif, en uygun çözüm olarak nitelendirilir. Çalışmada elde edilen sonuca göre, A1'in %66.96'lık öncelik ağırlığı ile en uygun kuruluş yeri olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7. AHP yöntemi öncelik sıralaması

Alternatifler	AHP yöntemi		Seçim Sırası
	Puan	Yüzde (%)	
A1	0.6696	66.96	1
A2	0.0792	7.92	4
A3	0.1225	12.25	3
A4	0.1287	12.87	2

4. Sonuçlar

Bu çalışma, işletme maliyetlerini azaltmak ve kaynak kullanımını maksimize etmek amacıyla bir fabrika yeri seçimi problemine odaklanmaktadır. Çalışmada, Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) yöntemi kullanılarak bir karar destek modeli geliştirilmiştir. İlk olarak, literatür taraması ve uzman görüşleri ile etkili kuruluş yeri kriterleri belirlenmiş ve önem dereceleri belirlenmiştir. Bu önem dereceleri, Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP) yöntemi için girdi ağırlıkları olarak kullanılmıştır. Çalışma, çelik endüstrisine hitap eden yüksek yatırımlı bir fabrika yeri seçimi örneği üzerinde uygulanmıştır.

Uygulama sonuçlarına göre, arazi büyüklüğü, ulaşım hammadde ve işletme maliyeti kriterlerinin kuruluş yeri üzerinde yüksek etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. A1, A2, A3 ve A4 olarak adlandırılan kuruluş yeri alternatifleri üzerinde AHP yöntemi kullanılarak yapılan analiz sonucunda en uygun kuruluş yerinin A1 olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın sonuçları, sektöre özgü kısıtlamalar gözetilerek genişletilebileceği ve daha büyük çaplı yatırım projelerinde kullanılabileceği üzerinde vurgu yapmaktadır. Ayrıca, kuruluş yeri problemlerinin çözümü için farklı veya benzer sektörlerde doğrusal programlama veya bulanık mantıkla entegre modellerin geliştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kannan, D., Khodaverdi, R., Olfat, L., Jafarian, A., Diabat, A., 2013. Integrated Fuzzy Multi Criteria Decision Making Method and Multiobjective Programming Approach for Supplier Selection and Order Allocation in a Green Supply Chain, *Journal of Cleaner Production*, 47, 355-367.
2. Macharis, C., Bernardini, A., 2015. Reviewing the use of Multi-Criteria Decision Analysis for the Evaluation of Transport Projects: Time for a Multi-actor Approach, *Transport Policy*, 37, 177-186.
3. Dağdeviren, M., 2007. Bulanık Analitik Hiyerarşi Prosesi ile Personel Seçimi ve Bir Uygulama, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 22(4), 791- 799.
4. Küçükoğlu, İ., Yagmahan, B., Onaylı, A., Çayhan, E.D., Ünal, M., 2017. Application of Goal Programming Integrated Multi-Criteria Decision Making Approaches for the Stock Area Selection Problem of an Automotive Company. *International Journal of Supply Chain Management*, 6(3), 187-198.
5. Velasquez, M., Hester, P.T., 2013. An Analysis of Multi-criteria Decision Making Methods, *International Journal of Operations Research*, 10(2), 56-66.
6. Ertuğrul, İ., Karakaşoğlu, N., 2014. Comparison of Fuzzy AHP and Fuzzy TOPSIS Methods for Facility Location Selection, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 39(7-8), 783-795.
7. Badri, M.A., 1999. Combining the Analytic Hierarchy Process and Goal Programming for Global Facility Location-allocation Problem. *International Journal of Production Economics*, 62(3), 237-248.
8. Drezner, Z. (Ed.), 1999. *Facility Location: a Survey of Applications and Methods*. Springer Verlag.

9. Farahani, R.Z., Steadie Seifi, M., Asgari, N., 2010. Multiple Criteria Facility Location Problems: A Survey. *Applied Mathematical Modelling*, 34(7), 1689-1709.
10. Ar, İ. M., Birdoğan, B., & Özdemir, F. (2014). Kuruluş yeri seçiminde bulanık AHS-VIKOR yaklaşımının kullanımı: Otel sektöründe bir uygulama. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, (13), 93-114.
11. Hoşgör, H. (2021). Hastane Kuruluş Yeri Seçimi Konusunda Çok Kriterli Karar Verme Teknikleri Kullanılarak Yapılan Ulusal Çalışmaların İçerik Analizi İle İncelenmesi. *Uluslararası Sağlık Yönetimi ve Stratejileri Araştırma Dergisi*, 7(1), 167-180.
12. Tektaş, A., & Hortaçsu, A. (2003). Karar Vermede Etkinliği Artıran Bir Yöntem: Analitik Hiyerarşi Süreci Ve Mağaza Seçimine Uygulanması. *İktisat İşletme ve Finans*, 18(209), 52-61.
13. Yapıcı, S., Yumuşak, R., & Tamer, E. (2020). Çok kriterli karar verme yöntemleri ile medikal depo yeri seçimi. *Trakya Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi E-Dergi*, 9(2), 203-221.
14. Çınar, N. T. (2010). Kuruluş yeri seçiminde bulanık TOPSIS yöntemi ve bankacılık sektöründe bir uygulama. *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 2010(1), 37-45.
15. Şeker, Ö., & Alakaş, H. M. (2019). Bir lojistik firması için çok ölçütlü karar verme yöntemleri ile İç Anadolu bölgesinde depo yeri seçimi. *Academic Perspective Procedia*, 2(3), 841-850.
16. Tırmıkcıoğlu, N. (2021). Sezgisel bulanık WASPAS yöntemi ve depo yeri seçimi problemi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 1330-1342.
17. Dalbudak, E., & Rençber, Ö. F. (2022). Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri Üzerine Literatür İncelemesi. *Gaziantep Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 4(1), 1-17.
18. Başar, R., & Yavuz, Y. O. (2023). Küçük ve Orta Ölçekli Üretim İşletmeleri İçin Tedarikçi Seçim Probleminin Nötrosifik Ahp, Topsis ve Vikor Yöntemiyle Değerlendirilmesi. *Akademik Yaklaşımlar Dergisi*, 14(1), 259-294.
19. Abdülsamet, K., Masri, A., & Kaya, G. K. (2022). AHP, ARAS ve bulanık TOPSIS ile yeni şube yeri seçimi: Denizcilik sektöründe bir tedarikçi firma örneği. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1), 148-159.
20. Yeşilkaya M., (2021) Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemleri ile Kağıt Fabrikası Kuruluş Yeri Seçimi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(4), 31-44.
21. Saaty, T.L., 2016. The Analytic Hierarchy and Analytic Network Processes for the Measurement of Intangible Criteria and for Decision-making. In *Multiple Criteria Decision Analysis*. Springer, New York, 363-419.

ASSESSMENT OF INDOOR MICROFLORA OF CARS

N.K. Udayaprakash¹, Vardhana Janakiraman*, Thenmozhi Mani¹

Department of Biotechnology, Vels Institute of Science Technology and Advanced Studies,
Pallavaram, Chennai-600117, India.

ABSTRACT

Cars serve as a ubiquitous mode of transportation, providing convenience and comfort for countless individuals worldwide. Notably, air-conditioned cars create sealed environments, minimizing external air exchange when doors are closed. During journeys in these vehicles, passengers are exposed to a distinct microenvironment, one that may house various microorganisms with associated health risks. This Study aims to Investigate and analyze the indoor microflora, within cars used for transportation. We conducted research on 50 air- conditioned vehicles used for transportation in Chennai, Tamil Nadu, India. Data was collected using a structured questionnaire distributed to participants, and sampling was conducted using two distinct methods. Swab sampling was performed on the air-conditioning vents of the cars, revealing the presence of microorganisms, including bacteria and fungi. Additionally, petri dish scrubbing was employed to assess the microbial composition within the upholsteries of the cars, with a particular focus on fungi. These samples were transported to the laboratory for further analysis. Our findings highlight the diversity of microorganisms in car interiors, with *Bacillus subtilis* as the dominant bacterial species and *Aspergillus niger* reviling among fungi. The interconnected presence of these microorganisms in various car components, including air vents and seats, suggests potential routes of exposure for passengers. To mitigate health risks, adherence to recommended limits for indoor microbial concentrations is essential. Our study aligns with established guidelines for maintaining a healthy indoor environment, emphasizing the need for measures like improved ventilation and UV radiation treatment to ensure a safer and healthier commuting experience.

Keywords: Indoor Microflora, Passenger Exposure, Bacteria, Fungi, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*, Health Implications.

INTRODUCTION

Cars are the significant transportation vehicle used as a transit system by numerous people worldwide. Cars vary according to the design and nature as high comfort system. These cars are found to be air tight and no transaction with external air was found as the doors were closed. During the journey in cars, the commuters are exposed to the microenvironment throughout their travel time. This includes the presence of microbes within the microclimatic environment and their exposure risk associated with the nature of microbe present within. These microorganisms may be the causative agents or triggering factors of asthma and allergic rhinitis. Among the microbes, fungi are well known for their allergenic, toxigenic and parasitic ability. Many air-borne mycospores have the ability to cause allergies as well as other respiratory diseases in humans, particularly in immune suppressive patients. Mostly, these fungal spores are inhaled by humans during their respiration and these spores affect the respiratory tract as well as lungs. The exposed subjects are at risk to variety of health effects, including infectious, allergic and hypersensitivity reactions. Apart from this, the microbial volatile organic compounds present within the car may induce nausea among the commuters.

Cars are a widely used mode of transportation, providing a convenient means of travel for countless individuals worldwide. These vehicles come in various designs and comfort levels, ranging from air-conditioned (A/C) cars to non-A/C cars with lower comfort standards. A/C cars, in particular, are known for their sealed environments, minimizing external air exchange when the doors are closed [1]. Consequently, passengers in A/C cars are exposed to a specific microenvironment throughout their journeys, which may contain various microorganisms with associated health risks.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

This microenvironment within cars can harbor microorganisms that could be causative agents or triggers for respiratory conditions such as asthma and allergic rhinitis [1]. Fungi, in particular, are notorious for their allergenic, toxigenic, and parasitic

Properties [2]. Airborne fungal spores have the potential to induce allergies and respiratory illnesses, especially in individuals with compromised immune systems[3]. Inhaling these fungal spores during respiration can impact the respiratory tract and lungs, putting exposed passengers at risk of various health effects, including infections, allergies, and hypersensitivity reactions [3].

Despite the importance of understanding the presence of fungi within commuting vehicles, there is a limited body of research on this topic, particularly with regard to cars. Previous studies have explored fungal contamination in various modes of transportation around the world, such as trolley buses in Canada [4], transit buses in the United States [5], and passenger cars and buses in countries like Korea, Thailand, and Hong Kong [6]. However, there is a notable absence of such reports from car interiors in India.

The aim of the study is to investigate the quality and quantity of microbial species present within different cars that travel across various regions of Tamil Nadu, India. Commuters in Tamil Nadu commonly spend a minimum of 3 hours and up to 14 hours traveling to different cities within the state [1]. During their journeys, they are potentially exposed to air-borne microorganisms, which could pose health risks. Therefore, gaining insights into the indoor mycoflora within cars is crucial. This research sheds light on the potential fungal species commuters might encounter during extended trips in A/C cars, thereby enhancing our understanding of their health risks [1].

MATERIALS AND METHODS

Sampling Information

For the investigation of indoor microflora within cars, a total of 50 cars equipped with air-conditioning systems were randomly selected. These cars encompassed a mix of privately owned. The car seats were equipped with cushioning materials, such as cotton or foam, and few are covered with sanitized fabrics. These cars typically covered distances varying from 30 to 100 kilometers per day, maintaining an average operational speed of approximately 60 km/hour. Sampling activities were carried out in Chennai by conducting an awareness program as follows:

Scope of this awareness program

The program's primary objective is to create awareness among our faculty, students and general public about the importance of understanding Indoor mycoflora and its potential impact on health and well-being. This program was also conducted to create an awareness about the cleanliness and the importance of maintenance of the cars.



Awareness programme on indoor microbes of cars

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

DETECTION OF MICROBES IN CARS

NAME OF THE OWNER : D. PRASADRAMAN
E-MAIL ID : sunilmdr5859@gmail.com
PHONE NUMBER : 9842149290
NAME OF THE CAR : CYLO HAHINDRA
YEAR OF THE CAR : (2)
MODEL : 2010
PERFUMES USED : YES / NO
TYPE OF FUEL USED : PETROL / DIESEL / GAS

DETECTION OF MICROBES IN CARS

NAME OF THE OWNER : MONISH
E-MAIL ID : monish5828@gmail.com
PHONE NUMBER : 9840668875
NAME OF THE CAR : FORD
YEAR OF THE CAR : 4
MODEL : 2018
PERFUMES USED : YES / NO
TYPE OF FUEL USED : PETROL / DIESEL / GAS

Model of the Questionnaire in collecting Data

Sampling Method

After receiving permission from the Vice Chancellor, Vels Institute of Science, Technology and Advanced Studies, Pallavaram, Chennai, the program was conducted on 29th and 30th September 2023 in the campus of VISTAS. The volunteers have collected the information's related to the Cars by distributing a consent form. On 2nd October, samples have also been collected from the cars of the visitors in Besant Nagar and Marina Beach, Chennai. A total of 38 cars had been scanned for the presence of Indoor Mycoflora. The samples were collected using the following methods: Tape lifting method, Swab sampling and scrubbing the seat surface by petri dishes.



Sampling Indoor of Cars

Surface Sampling

To monitor the fungal species, present on or within the surface of car seats, we used sterile plastic petri dishes with a diameter of 9 cm. The bottom lids of these dishes were rubbed on the car seats and then immediately closed with the upper lids. The sampled petri dishes were transported to the laboratory in sterile polythene bags and processed to isolate microbial species. Twenty milliliters of Sabouraud Dextrose Agar (SDA) for fungi and Nutrient Agar for Bacteria, were added to the petri dishes, which were then incubated at $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 72-96 hours. The collected swab samples were transported to the laboratory in sterile polythene bags and were swabbed in petri dishes for microbial isolation.

Identification

After a 72–96-hour incubation period, the microbial colonies were isolated and identified based on their microscopic and macroscopic characteristics, following established manuals [13-15].

Presentation of Data

The developing colonies were studied for their Colony Forming Units (CFU) based on percent contribution.

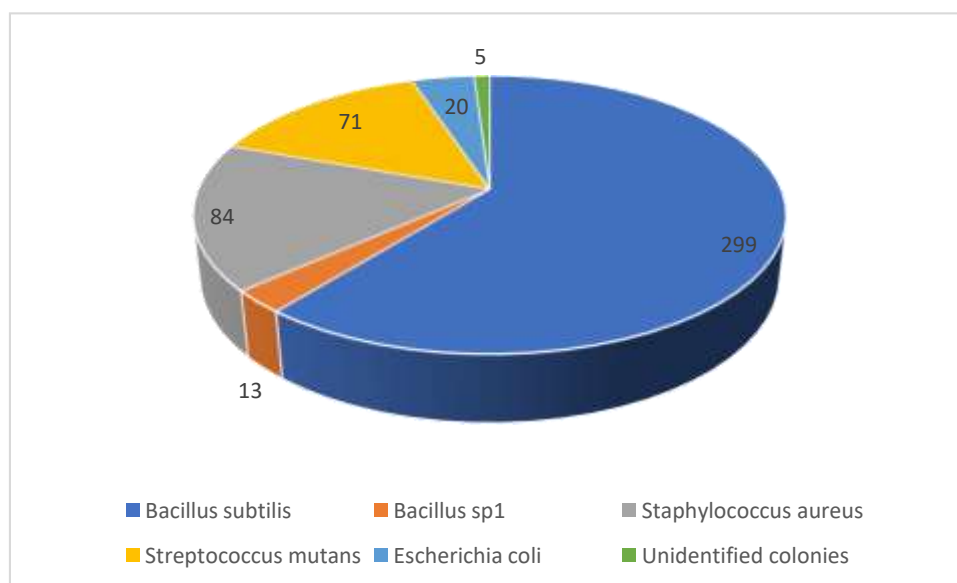
The percent contribution is calculated:

$$\% \text{ Contribution} = (\text{CFU of an individual fungal species}) / (\text{Total No. of CFU of all species}) \times 100$$

RESULTS:

Indoor Bacteria in Cars:

Swab samples of Air vent:



The swab samples of air vent in car has yielded the presence of around 491 colonies belonging to 5 different species of bacteria. The species, *Bacillus subtilis*, *Bacillus sp1*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli* were identified with an unidentified colonies. Among the bacterial species, *Bacillus subtilis* alone contributed more than 60 percent followed by that of *Staphylococcus aureus* with 16 % to the total. The other species contributed the remaining to the total. Fig. 1 represents the total number of colonies of different bacteria isolated from the air condition vents of the cars studied.

Fig. 1. Total colonies of bacteria recorded from Air vent of Cars

Swab samples of Seat surface of cars:

The swab samples of air vent in car has yielded the presence of around 623 colonies belonging to 7 different species of bacteria. The species, *Bacillus subtilis*, *Bacillus sp1*, *Micrococcus nishinomaeyensis*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli* were identified. Among the bacterial species,

Bacillus subtilis alone contributed more than 80 percent followed by that of *Staphylococcus aureus* with 12 % to the total. The other species contributed the remaining. Fig. 2 represents the total number of colonies of different bacteria isolated from the car seats.

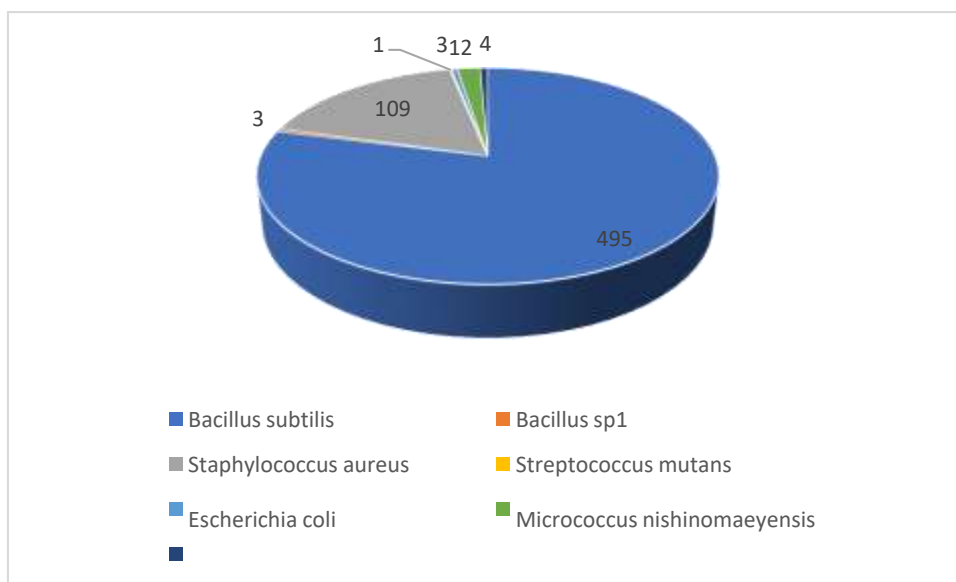


Fig. 2. Total colonies of bacteria recorded from the seat surface of Cars

Indoor Molds in Cars

Only few colonies of fungi were recorded from the indoor of cars. This includes *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus niger*, *Acremonium strictum*, *Mucor pusillus*, *Absidia corymbifera* along with Non sporulating colonies. Among the species, *Aspergillus niger* was found dominating followed by *Absidia corymbifera*. Significant number of non-sporulating colonies were also recorded. The number of colonies isolated for different species is presented in Fig.3.

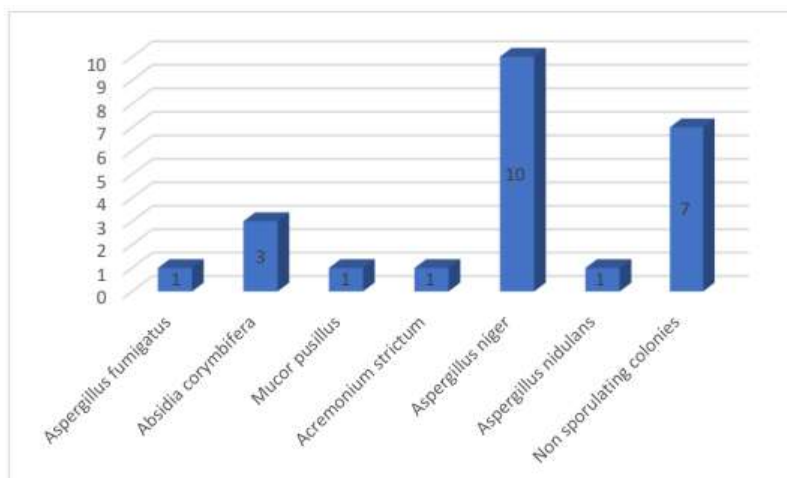


Fig. 3. Total number of fungal colonies recorded from the indoor of Cars

DISCUSSION

Microorganisms are highly adaptable life forms that can exploit available resources within the microenvironment of cars. Airborne microorganisms, such as fungi, have a well-documented association with diseases in humans, including asthma, allergies, and various respiratory ailments [1]. The study in question sheds light on the presence of microbes within cars and highlights the potential exposure of passengers to diverse microbial species within this microenvironment [6].

The study reported a total of 7 species of bacteria and 6 species of fungi. The notable species are *Bacillus subtilis* as the dominant one among the bacteria which reveals that they are spore formers and can resist the environmental pressures and microenvironment. Among the fungi, the most prevalent was *Aspergillus niger* which is a notable species causing Otomycosis, *Absidia corymbifera* one among the major causal organism of mucor mycosis. *Aspergillus* species are commonly associated with allergies and respiratory ailments when inhaled [1, 17]. This information emphasizes the diversity and prevalence of potentially harmful microorganisms within cars.

The interconnected presence of shared species across all sample types within cars indicates that microorganisms likely enter the car through air vents, settle on seats, and subsequently become airborne again. External air filtration can lead to some variations in mycofloral composition, especially in air vents [1]. This suggests that the car's internal and external environment contributes to microbial contamination [5, 6].

The concentration of microbes in the studied cars exceeded recommended limits for indoor environments, posing a potential health risk to commuters [1]. Exposure to elevated levels of fungi within the car microenvironment may lead to various health problems. This finding aligns with previous studies, such as Ross et al. (2000) [1], which associated indoor bioaerosols with asthma symptoms and severity [1].

To mitigate health risks for passengers, it is crucial to implement measures to reduce microbial proliferation and exposure within cars. Some proposed measures include improving ventilation and using UV radiation treatment [1]. This aligns with research by Shane (2008) [5], which discussed the use of ultraviolet germicidal irradiation for transit buses as a potential solution to reduce microbial contamination [5].

The study's findings are in line with previous research on microbial contamination in various transportation modes. For instance, Lee and Wan (2005) [6] and Luksamijarulkul et al. (2004) [7] discussed microbial air quality in passenger cars and buses. These studies highlighted the relevance of understanding and addressing microbial contamination in public transportation [6, 7].

It is worth noting that the study's findings also align with established guidelines and standards. The World Health Organization (WHO) has issued guidelines for indoor air quality related to dampness and mold [3]. These guidelines underscore the importance of maintaining a healthy indoor environment, which includes vehicles [3].

The study's findings suggest that the microenvironment within cars can harbor a diverse range of potentially harmful microorganisms, which can pose health risks to passengers, especially those with compromised immune systems. Mitigation measures and adherence to established guidelines are essential to address this issue and ensure a safer and healthier commuting experience [1, 3, 5, 6, 7, 17].

CONCLUSION

This study provides valuable insights into the presence of diverse airborne microorganisms, particularly fungi, in car interiors. Understanding and addressing these microfloral compositions and their impact on passenger health is essential for ensuring a safe and healthy commuting environment. Measures to reduce microbial growth and exposure within cars are warranted to protect passengers from potential health hazards.

REFERENCES

1. Ross M, Curtis L, Scheff P, Hryhorczuk D, Ramakrishnan V, Wadden R, Persky V. Association of asthma symptoms and severity with indoor bioaerosols. *Allergy*. 2000;55(8):705-11.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

2. Khan AAH, Karuppaiyl SM. Fungal pollution of indoor environments and its management. Saudi Journal of Biological Sciences. 2012;19:405-26.
3. World Health Organization. Guidelines for Indoor Air Quality, Dampness and Mould, WHO, European Series, Copenhagen, Denmark; 2009
4. van Netten C, Brands R, Dill B. Investigation and remediation of diesel converted trolley buses associated with extensive fungal growth and health complaints. Am Ind Hyg Assoc J. 1997;58(10):726-31.
5. Huston L. Ultraviolet germicidal irradiation for transit buses. Final Report, Transit IDEA Program, Transportation Research Board, National Research Council, Florida; 2008.
6. Lee JH, Wan KJ. Exposure to airborne fungi and bacteria while commuting in passenger cars and public buses. Atmos Environ. 2005;39:7342-50.
7. Luksamijarulkul P, Sundhiodhin V, Luksamijarulkul S, Kaewboonchoo O. Microbial air quality in mass transport buses and work-related illness among bus drivers of Bangkok Mass Transit Authority. J Med Assoc Thai. 2004;87:697-703.
8. Mui KW, Shek KW. Influence of in-tunnel environment to in-bus air quality and thermal condition in Hong Kong. Sci Total Environ. 2005;347(1-3):163-74.
9. Wang YF. Seasonal difference of airborne bacteria and fungi in commuter buses. Environ Eng Sci. 2011;28(6):461-7.
10. Shane SM. Use of the Reuter centrifugal sampler to monitor the microbial level in hatcheries. J. Appl. Poult. Res. 1993;2(3):249-52.
11. Udaya Prakash NK. Indoor mold spectrum in the buildings of Singapore. Poll Res. 2005;24:S39-S44.
12. American Society for Testing and Materials D7789-12 Standard Practice for Collection of Fungal Material from Surfaces by Swab ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012; DOI:10.1520/D7789-12 www.astm.org.
13. Udaya Prakash NK. Indoor Moulds-Isolation and Identification, Color Wings (M) Pvt. Ltd., Chennai; 2004.
14. Ellis MB. Dematiaceous Hyphomycetes. Commonwealth Mycological Institute, Kew, Surrey, England; 1971.
15. Onions AHS, Allsopp D, Eggins, HOW. Smith's Introduction to Industrial Mycology, Cambridge University Press, 1992.
16. Udaya Prakash NK, Vittal BPR. Aerometric study on thermophilous fungi in a farmhouse, Chennai. Czech Mycology 2003;55(3-4):241-53.
17. Raper KB, Fennell ID. The Genus *Aspergillus*. Robert E. Kreiger Publishing Company. Huntington, New York; 1973.
18. World Health Organization. Indoor air quality: biological contaminants. WHO regional publications. European Ser. 1990.
19. Rao CY, Burge HA, Chang JCS. Review of quantitative standards and guidelines for fungi in indoor air. Journal of Air and Waste Management Association. 1996;46:899-908.
20. Jensen PA, Schafer MP. Sampling and characterization of bioaerosols. Manual of analytical methods. USA: NIOSH; 1998.
21. Brazilian Health Surveillance Agency (Anvisa). Resolucao n. 176 de 24 outubro

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

- de2000. Brasilia. Brasil.
2000;Available:<http://www.anvisa.gov.br>.Access 26Jan. 2001.
22. Udaya Prakash NK, Bhuvaneswari S, Vittal BPR. Aerial spectrum of Fungal Bio-pollutants of Chennai, India. *Intl J of Appl Biol.* 2011;2(2):61-67.
 23. Naohide S, Fernandez-Bremauntz AA, Salvador BJ, Yukio Y. The commuter's exposure to volatile chemicals and carcinogenic risk in Mexico City. *Atmos Environ.* 2005;39(19):3481-9.
 24. Dai-Hua T, Wu YH, Chan CC. Comparisons of commuter's exposure to particulate matters while using different transportation modes, *Sci of the Tot Environ.* 2008;405:71-7.
 25. Adar SD, Davey M, Sullivan JR, Compher M, Szpiro A, Sally Liu LJ. Predicting AirBorne Particle Levels Aboard Washington State School Buses, *Atmos Environ.* 2008;42(33):7590-99.
 26. Chan LY, Lau WL, Lee SC, Chan CY. Commuter's exposure to particulate matter in public transportation modes in Hong Kong, *Atmos Environ.* 2002;36(21):3363-73.
 27. Santilli J. Health effects of a mold contaminated automobiles. *J. of Allergy Clin Immunol.* 2004;113(2):S59.

**YEMLERİNE METHOMYL VE *SILYBUM MARIANUM* İLAVE EDİLMİŞ BROİLERDE
BEYİN DOKUSU ÜZERİNE HİSTOPATOLOJİK İNCELEMELER***
**PATHOLOGICAL EXAMINATIONS IN BROILER BRAINS TO WHICH METHOMYL AND
SILYBUM MARIANUM ARE ADDED TO THEIR FEED***

***Bahadır KILINÇ*¹**

¹*Dr., Veteriner Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, Patoloji Laboratuvarı, Ankara, Türkiye.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3426-2116>*

***Ertan ORUÇ*²**

²*Prof. Dr., Selçuk Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Patoloji Anabilimdalı, Konya, Türkiye.*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4234-8219>*

*1. Yazarın “Yemlerine Methomyl ve *Silybum Marianum* İlave Edilmiş Broilerlerde Patolojik ve Biyokimyasal İncelemeler” isimli doktora tez çalışmasından üretilmiştir.

ÖZET

Pestisitler, tarımda bitkileri büyüme sırasında bitki zararlılarından, yabancı otlardan, bakteriyel veya mantar hastalıklarından, gıdaları depolama sırasında farelerden, böceklerden veya çeşitli biyolojik kirleticilerden korumak için uygulanmaktadır. Pestisitlerin gerekli olduğu ancak kullanılmadığı durumlarda ürünlerde %60'lara ulaşan kalite ve verim kayıpları olduğu bilinmektedir. Pestisitler bitki koruma yanında uygunsuz kullanıldıklarında insan ve hayvanlar için olumsuz etkilere neden olurlar.

Methomyl bitkisel üretim alanları olan tarlalar başta olmak üzere birçok bitkide belirlenen koşullarda ticari kullanım için ruhsatlı bir bileşendir. 1968'den beri pestisit olarak kullanılmaktadır.

Silybum marianum, *Asteraceae* ailesine ait otsu bir bitki olup tohumlarında çok fazla miktarda bulunan silymarin sebebiyle güçlü bir antioksidan etkiye sahiptir.

Çalışma methomyl'in beyin dokusunda yol açtığı histopatolojik bulgular ve Silymarin'in önleyici/iyileştirici etkilerinin araştırılması amacıyla planlanmıştır. Bu amaçla; Kontrol (KONT), Methomyl (MET), Silymarin (SMT) ve Methomyl+Silymarin (MET+SMT) deney grupları oluşturulmuş ve 7, 14, 21 ve 28. günlerde her bir gruptan rastgele seçilen hayvanlarda beyin dokusunda histopatolojik inceleme yapılmıştır. Histopatolojik değerlendirme kriterleri olarak; hiperemi, kanama, gliozis, dejenerasyon, nekroz, perivasküler genişleme, perinöral ödem ile perivasküler hücre infiltrasyonu bulguları semikantatif olarak değerlendirilmiştir.

Beyin dokusundaki histopatolojik değişikliklerin skorları toplamalarına bakıldığında MET grubunda 7. günde hafif şiddette, 14. günde orta şiddette, 21. günde şiddetli ve 28. günde en şiddetli düzeyde hasarlı olduğu (P <0,01) istatistiksel olarak bulunmuştur. KONT, SMT ve MET+SMT gruplarında günler arasında istatistiki olarak değişiklik (P>0,05) bulunmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Beyin, Histopatoloji, Methomyl, *Silybum marianum*.

*Produced from the author's doctoral thesis titled "Pathological And Biochemical Examinations In Broiler Feeds Supplemented With Methomyl And *Silybum Marianum*".

ABSTRACT

Pesticides are applied in agriculture to protect plants from plant pests, weeds, bacterial or fungal diseases during growth, and to protect food from mice, insects, or various biological contaminants during storage. It is known that when pesticides are required but not used, quality and yield losses in products reach 60%. Pesticides, when used inappropriately in addition to plant protection, cause negative effects for humans and animals.

Methomyl is a licensed component for commercial use under specified conditions in many plants, especially in fields with plant production areas. It has been used as a pesticide since 1968.

Silybum marianum is a herbaceous plant belonging to the Asteraceae family and has a strong antioxidant effect due to the large amount of silymarin found in its seeds.

The study was planned to investigate the histopathological findings caused by methomyl in brain tissue and the preventive/curative effects of Silymarin. For this purpose, Control (CONT), Methomyl (MET), Silymarin (SMT) and Methomyl+Silymarin (MET+SMT) experimental groups were created and histopathological examination was performed on the brain tissue of randomly selected animals from each group on days 7, 14, 21 and 28. As histopathological evaluation criteria; Hyperemia, bleeding, gliosis, degeneration, necrosis, perivascular expansion, perineural edema and perivascular cell infiltration findings were evaluated semiquantitatively.

Considering the sum of the scores of histopathological changes in the brain tissue, it was statistically found that in the MET group, the damage was mild on the 7th day, moderately damaged on the 14th day, severe on the 21st day, and most severe on the 28th day ($P < 0.01$). There was no statistical change ($P > 0.05$) between days in the CONT, SMT and MET+SMT groups.

Keywords: Brain, Histopathology, Methomyl, *Silybum marianum*.

GİRİŞ

Pestisitlerin gerekli olduğu ancak kullanılmadığı durumlarda ürünlerde önemli düzeyde verim kayıplarına yol açtığı ve bu sebeple verim azalmasına neden olan zararlı organizmaları baskılamak amacıyla bitki korumada kullanılmalarının zorunlu olduğu belirtilmektedir (Turabi 2007, Tiryaki ve ark 2010). Üretimdeki olumlu etkilerinin yanı sıra pestisitler hayvan ve insan sağlığı için önemli sorunlara neden olurlar (Audrey ve ark 2012). Çiftlik hayvanları farklı şekillerde maruz kalabilirlerse de en genel bilinen bulaşma yolu kontamine yemlerin tüketilmesidir (Nag ve Raikwar 2011). Karbamatlı bir pestisit olan Methomyl (MET), memelilerde asetilkolinesteraz aktivitesini önemli ölçüde inhibe eder (Lin ve ark 2020). Methomyl'e maruz kalan ratlarda histopatolojik olarak, hipokampus, serebral korteks, beyincik ve bazı motor çekirdeklerde nöronal dejenerasyon, nekroz ve nöronofajiye rastlanmıştır (Kaminski ve ark 2007, Radad ve ark 2009). *Asteraceae* ailesine ait 1-2 yıllık otsu bir bitki olan *Silybum marianum* L. Gaertn (devedikeni, Meryemana diken) güçlü bir antioksidan etki gösterir. Anavatanı Akdeniz bölgesi olup, Avrupa ve Kuzey Amerika boyunca, Türkiye'de ise en fazla Ege ve Marmara bölgelerinde yayılım göstermektedir (Eren ve Sevgi 2020). İçeriğinde kimyasal bileşenleri olarak silymarin; izosilibin, silibin, silidianin silikristin ve dehidrosilibin izomerlerinden meydana gelmektedir (Ding ve ark 2001). Bu çalışmada yemlerine Methomyl ve *Silybum marianum* tohumu tozu (SMT) ilave broilerlerin beyin dokularında zamana bağlı gözlemlenen histopatolojik değişikliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

GEREÇ ve YÖNTEM

Etik Kurul Onayı

Çalışmanın yapılması Veteriner Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yerel Etik Kurulu tarafından onaylanmıştır (05.05.2021 tarih ve 2021/07 nolu kurul kararı).

MET ve SMT temini ve Yemlerin Hazırlanması

Çalışmada ticari olarak temin edilen MET (®Coupon 90 SP) 20 ppm, SMT ise 10 gr/kg dozlarında kullanılmıştır. Avrupa Farmakopesine (Pharmacopoeia EU, 2002) göre HPLC cihazı ile yapılan

analizlerde % 1,8 oranında Silymarin içeriği belirlenmiştir. Her grup için ayrı ayrı olmak üzere MET ve SMT içeren broiler yemleri özel bir fabrikada mikser homojenizasyonu ile hazırlanmış ve sızdırmaz özellikli kraft torbalarda muhafaza edilmiştir.

Deneme Gruplarının Oluşturulması

Çalışmada kullanılacak olan toplam 128 adet 7 günlük broiler civciv (Ross 308) özel bir damızlık işletmesinden temin edilmiştir. Adaptasyon amacıyla 7 gün süren kontrollü bakım ve beslenme sonrası 32'şer boilerden oluşan deneme grupları aşağıda verilmiştir.

- 1. Kontrol Grubu** (KONT, 28 gün boyunca her gün standart broiler besleme yemi ve ad libitum içme suyu).
- 2. Methomyl Grubu** (MET, 28 gün boyunca her gün 20 ppm Methomyl içeren standart broiler yemi ad libitum içme suyu).
- 3. SMT Grubu** (SMT, 28 gün boyunca her gün 10 g/kg *Silybum marianum* Tohumu Tozu içeren standart broiler yemi ve ad libitum içme suyu).
- 4. MET+SMT Grubu:** (MET+SMT, 28 gün boyunca her gün 20 ppm Methomyl + 10 gr/kg *Silybum marianum* tohumu tozu içeren standart broiler yemi ve ad libitum içme suyu). Tüm broiler grupları için bir saat karanlık ve 23 saat aydınlık olacak şekilde aydınlatma programı uygulanmıştır.

Doku örneklerin Hazırlanması ve Histopatolojik Değerlendirilmesi

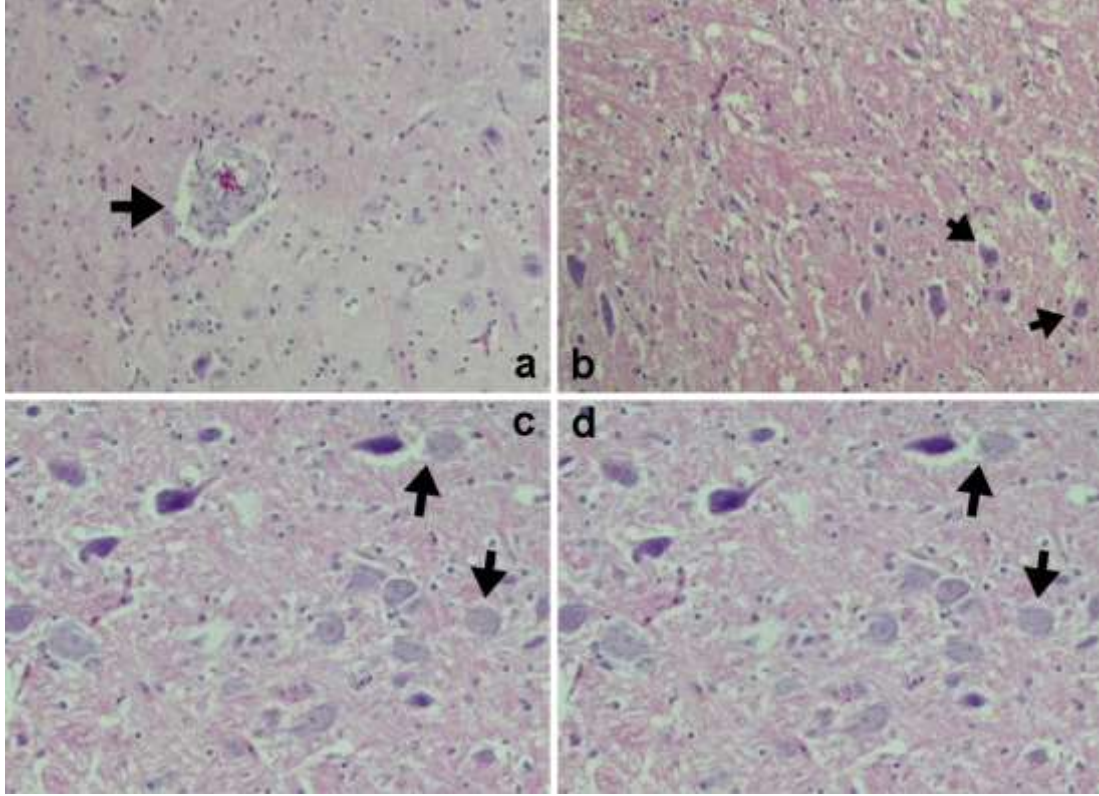
Deneme süresince her bir gruba ait broilerlerden 7 gün arayla (7, 14, 21 ve 28'inci günler) 8'er broiler rastgele seçilerek dekapitasyon yöntemiyle ötenazi uygulanmış ve usulüne uygun olarak yapılan nekropsi sonrasında beyin dokusu örnekleri %10'luk tamponlu formalin solüsyonuna alınmıştır. Rutin histopatoloji takip prosedürüne uygun olarak yapılan fizyasyon, dehidrasyon ve şeffaflaştırma işlemleri sonrası hazırlanan parafin bloklardan elde edilen mikrotom kesitleri hematoksilin-eozin boyama yöntemiyle boyanmış (Luna 1968) ve ışık mikroskopunda incelenmiştir. Histopatolojik olarak beyinde hiperemi, kanama, gliozis, dejenerasyon, nekroz, perivasküler genişleme, perinöral ödem ile perivasküler hücre infiltrasyonu değerlendirilmiştir. Histopatolojik bulguları değerlendirmek amacıyla Meyerholz ve ark (2019) tarafından bildirilen yöntemden modifiye skorlama yapılmıştır (0: histopatolojik bulguya rastlanmadı, 1: histopatolojik bulgu 1-3 mikroskobik alanda görüldü, 2: histopatolojik bulgu 4-6 mikroskobik alanda görüldü, 3: histopatolojik bulgu 7-9 mikroskobik alanda görüldü). Histopatolojik skorların karşılaştırılması toplam skorlar üzerinden yapıldı.

İstatistiksel Hesaplamalar

Elde edilen verilerin istatistiksel analizinde IBM SPSS (25.0) bilgisayar yazılımı kullanıldı. Verilerin dağılımları Brown-Forsythe ve Bartlett's test kullanılarak test edilmiştir. Ölçülebilir veriler için One-Way ANOVA Post Hoc Tukey testi uygulanarak harflendirilmiştir. Histopatolojik skor verileri Mann-Whitney U testi ile analiz edilmiştir. Test sonuçları $p < 0.05$ 'e göre anlamlı kabul edilmiştir. Sonuçlar Mean \pm SE olarak verilmiştir. Çalışmada KONT grubunda 6'ncı günde bir, MET grubunda 10, 16 ve 25'inci günlerde birer tane olmak üzere üç, SMT grubunda 4'ncü günde bir ve MET+SMT grubunda 5'nci günde bir olmak üzere toplam 6 adet civciv ölü bulunmuş olduğundan istatistiksel değerlendirmeye alınmamıştır.

BULGULAR

Çalışmada KONT, MET, SMT ve MET+SMT gruplarında görülen histopatolojik bulguların haftalara göre skorlandırılması tablo 1'de, istatistiksel karşılaştırılması ise tablo 2'de, bulgulara ait histopatolojik resimler şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. a) MET Grubu. Beyin. Perivasküler boşlukta ödem (ok), b) MET grubu. Beyin. Nöronlarda atrofi ve nekroz (oklar), c) MET Grubu. Beyin. Nöronlarda nekroz ve atrofi (oklar), d) MET-SMT Grubu. Beyin. Perivasküler boşlukta ödem (ok). H-E.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Tablo 1. Gruplara göre deney hayvanlarının beyinlerinde görülen histopatolojik bulguların haftalara göre skorlandırılması.

BEYİN		1. hafta								2. hafta								3. hafta								4. hafta						
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
KONT	Meninkslerde hiperemi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
	Kanama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Gliozis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nöronlarda dejenerasyon ve nekroz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Perivasküler boşlukta genişleme	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pervasküler hücre infiltrasyonu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Perinöral ödem	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
	Skor toplamı	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	0
SMTT	Meninkslerde hiperemi	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	
	Kanama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Gliozis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Nöronlarda dejenerasyon ve nekroz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	
	Perivasküler boşlukta genişleme	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Pervasküler hücre infiltrasyonu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Perinöral ödem	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Skor toplamı	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0
MET	Meninkslerde hiperemi	-	-	-	-	2	-	-	-	2	-	-	1	-	-	2	2	2	-	2	2	2	2	3	2	2	2	3	1	2	-	-
	Kanama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	
	Gliozis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	
	Nöronlarda dejenerasyon ve nekroz	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	2	-	-	-	-	1	-	-	1	-	1	-	2	-	2	-	-	
	Perivasküler boşlukta genişleme	-	2	-	-	1	-	-	-	2	-	-	1	1	-	2	1	1	-	-	1	1	-	2	1	1	2	1	2	2	-	-
	Pervasküler hücre infiltrasyonu	-	1	-	-	-	1	-	-	1	1	-	-	1	-	1	1	1	-	-	1	1	-	1	1	1	1	1	2	1	-	-
	Perinöral ödem	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	1	1	1	1	1	-	1	-	1	1	1	1	-	1	2	1	2	1	1	-	-
	Skor toplamı	0	3	0	0	4	1	0	0	7	1	1	3	3	1	9	4	5	0	3	9	5	3	7	5	7	6	10	7	8	-	-
MET+SMTT	Meninkslerde hiperemi	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	2	-	-	2	1	-	-	1	-	2	-	-	1	2	1	
	Kanama	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	
	Gliozis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	
	Nöronlarda dejenerasyon ve nekroz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	
	Perivasküler boşlukta genişleme	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	1	-	-	-	2	-	-	2	-	1	-	-	2	1	-	
	Pervasküler hücre infiltrasyonu	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	1	-	-	-	-	1	1	-	
	Perinöral ödem	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	1	-	-	2	-	-	-	1	-	1	-	-	1	2	-	
	Skor toplamı	0	3	2	0	1	0	0	0	0	1	0	0	2	4	0	0	4	0	0	8	3	0	0	5	0	4	0	0	6	9	1

Tablo 2. Beyinde görülen histopatolojik bulguların istatistiksel karşılaştırılması

GRUPLAR					
GÜNLER	KONT	SMT	MET	MET-SMT	P DEĞERİ
7	0,00±0,00	0,25±0,25	1,00±0,56 ^c	0,75±0,41	P>0,05
14	0,50±0,32 ^B	0,25±0,25 ^B	3,62±1,05 ^{bcA}	0,87±0,51 ^B	P<0,01
21	0,00±0,00 ^B	0,50±0,32 ^B	4,62±0,96 ^{abA}	2,50±1,06 ^{AB}	P<0,001
28	0,28±0,28 ^B	0,28±0,28 ^B	7,60±0,67 ^{aA}	2,85±1,35 ^B	P<0,001
P DEĞERİ	P>0,05	P>0,05	a,b,c:P<0,01	P>0,05	

a,b,c:sütündeki farklılıkları, A,B,C: Satırdaki farklılıkları ifade etmektedir.

Beyin dokusundaki histopatolojik değişikliklerin skorları toplamalarına bakıldığında KONT, SMT ve MET+SMT gruplarında günler arasında istatistiki olarak değişiklik (P>0,05) bulunmamıştır. MET grubunda yirmisekizinci günde en şiddetli olduğu, yirmibirinci günde şiddetli, ondördüncü günde orta şiddette ve yedinci günde hafif şiddette hasarlı olduğu (P<0,01) istatistiksel olarak bulunmuştur.

TARTIŞMA

Methomyl [IUPAC: S- Metil N-(Metilkarbamoiloksi) tiyoasetimidat], doğrudan temas ve yutma yoluyla bitki zararlılarını kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan bir mono metil karbamat grubu pestisit olup gıda maddelerinde kirletici olarak bulunan kalıntılardan birisidir (Makrides ve ark 2005). Pestisitler serbest radikallerin açığa çıkmasına neden olarak ya da serbest radikalleri süpüren antioksidan sistemlerde değişiklikler yaparak oksidatif stresi indükleyebilir (Banerjee ve ark 2001). Antioksidan aktiviteye sahip olan Silymarin doğal bir ajandır. Methomyl'e maruz kalan ratlarda, hipokampusta, serebral korteks, beyincik ve bazı motor çekirdeklerde nöronal dejenerasyon, nekroz ve nöronofaji şeklinde değişiklikler bildirilmiştir (Kaminski ve ark 2007, Radad ve ark 2009). Çalışmamızda Kaminski ve ark (2007) ile Radad ve ark (2009)'nın bildirdiğine benzer şekilde gruplara göre şiddeti değişen gliozis, dejenerasyon ve nöron nekrozları belirlenmiştir. Karbamatlı bileşikler, asetilkolinesteraz enziminin geri dönüşümlü karbamilasyonuna neden olarak, beyinde (merkezi sinir sistemi etkisi), parasempatik nöro-efektör kavşaklarda (muskarinik etki) ve otonomik ganglionlarda (nikotinik etki) nöromediatör olan asetilkolinin birikmesine yol açarlar (Shalaby ve ark 2010). Yemlerine thiram eklenen broilerlerde konjesyon ve submeningeal fokal gliozis, serebellumda apoptotik cisimler ve nekroz, Purkinje hücrelerinde nöronal dejenerasyon, meninkslerde konjesyon ve subependimal gliozis tespit edilmiştir (Subapriya ve ark 2007). Yapılan çalışmamızda da, Methomyl ilave edilen MET grubu ve MET+SMT grubunda meninkslerde hiperemi, kanama, perivasküler boşlukta genişleme, yangısal hücre infiltrasyonu ve perinöral ödem belirlenmiştir. MET grubu broilerlerin beyinlerinde yapılan histopatolojik incelemeler sonucu yapılan skorlamada MET grubunda en şiddetli bulgular 4'üncü haftada (P<0,001) görülmüştür. MET+SMT grubundaki broilerlere ait beyinlerde MET grubuna göre daha hafif şiddette toplam skor elde edilmiştir (P<0,05). KONT ve SMT gruplarında beyinde istatistiksel olarak anlamlı bulgu elde edilmemiştir (P>0,05). Silymarinin beyinde doku onarımı ve dokunun korumasını sağlayan mikrogliaların aktivasyonunu inhibe eden lipopolisakkaridin (LPS) sebep olduğu nörotoksisiteye karşı dopaminerjik nöronların korumasında bir rolü olduğu bildirilmiştir. Silymarin, yangısal sitokinler olan TNF- α ve NO'nun üretimini baskılayarak dopaminerjik nöronlardaki hasarı azaltmaktadır (Křen ve Walterová 2005).

Methomyl gibi karbamat bileşik türevleri serbest radikallerin oluşmasına neden olarak antioksidanların tüketilmesine veya serbest oksijen radikalleri etkisizleştiren enzim sistemlerinde değişiklikleri uyarak toksisiteye sebep olmaktadır (Birben ve ark 2012). Silymarin lipid peroksidasyonuna karşı etkisi yanında glutatyonun tüketimini de engelleyerek hücre ölümlerini azaltıcı bir etki gösterdiği düşünülmektedir (Miguez ve ark 1994). Lipit peroksidasyonu (LPO), çoklu doymamış yağ asitleri ve

ROS arasında lipit peroksitler ve hidrokarbon polimerleri veren bir zincirleme reaksiyondur (Mansour ve ark 2017).

Sonuç olarak MET grubunda, özellikle 4'üncü haftada beyin dokusunda önemli düzeyde hasar olduğu, SMT ve MET+SMT gruplarında ise MET grubuna oranla KONT grubuna daha uyumlu olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Audrey S, Beatriz PS, Jean-Louis M, 2012. Biosensors for pesticide detection: new trends. American Journal of Analytical Chemistry, 3, 210-32.

Banerjee BD, Seth V, Ahmed RS, 2001. Pesticide-induced oxidative stress: perspective and trends. Reviews on environmental health, 16(1), 1-40.

Birben E, Sahiner UM, Sackesen C, Erzurum S, Kalayci O, 2012. Oxidative stress and antioxidant defense. World allergy organization journal, 5(1), 9-19.

Ding TM, Tian SJ, Zhang ZX, Gu DZ, Chen Y, Shi YH, Sun ZP, 2001. Determination of active component in silymarin by RP-LC and LC/MS. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 26(1), 155-61.

Kaminski RM, Blaszcak P, Dekundy A, Parada-Turska J, Calderazzo L, Cavalheiro EA, Turski WA, 2007. Lithium–Methomyl induced seizures in rats: A new model of status epilepticus? Toxicology and applied pharmacology, 219(2), 122-27.

Křen V, Walterová D, 2005. Silybin and silymarin- new effects and applications. Biomedical Papers, 149, 1: 29-41.

Lin Z, Zhang W, Pang S, Huang Y, Mishra S, Bhatt P, Chen S, 2020. Current approaches to and future perspectives on Methomyl degradation in contaminated soil/water environments. Molecules, 25(3), 738.

Luna LG (1968): Manual of histologic staining Methods of the armed forces institute of pathology, 3rd edn. McGraw- Hill, New York.

Makrides C, Koukouvas M, Achillews G, Tsikkos S, Vounou E, Symeonides M, Christodoulides P, Ioannides M, 2005. Methomyl-induced severe acute pancreatitis: possible etiological association. JOP, 6(2), 166-71.

Mansour SA, Abbassy MA, Shaldam HA, 2017. Zinc ameliorate oxidative stress and hormonal disturbance induced by Methomyl, abamectin, and their mixture in male rats. Toxics, 5(4), 37.

Meyerholz DK, Tintle NL, Beck AP, 2019. Common pitfalls in analysis of tissue scores. Veterinary pathology, 56(1), 39-42.

Miguez MP, Anundi I, Sainz-Pardo LA, 1994. Hepatoprotective mechanism of silymarin: no evidence for involvement of cytochrome P450 2E1. Chem Biol Interact 91: 51-63.

Pharmacopoeia EU, 2002. Published by the Directorate for the Quality of Medicines of the Council of Europe (EDQM).

Radad K, Mostafa A, Youssef M, 2009. Neuropathologic effects of methomyl on sprage-dawely rats. Assiut Veterinary Medical Journal, 55(123), 1-11.

Shalaby MA, El Zorba HY, Ziada RM, 2010. Reproductive toxicity of Methomyl insecticide in male rats and protective effect of folic acid. Food and chemical toxicology, 48(11), 3221-3226.

Subapriya S, Vairamuthu S, Manohar BM, Balachandran C, 2007. Growth performance studies in thiram toxicosis in broiler chicken. Int J Poult Sci, 6, 248-50.

Tiryaki O, Canhilal R, Horuz S, 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 26(2), 154-69

Turabi MS, 2007. Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Ziraat Müh. Odası ve Kimya Müh. Odası, Bildiriler Kitabı.

***Botrytis cinerea* İZOLATLARINA KARŞI FUNGİSİTİN MİSELYAL BÜYÜME ÜZERİNE ETKİLERİ VE *Bcgst5* GENİNİN İFADESİ**

EFFECTS OF FUNGICIDE AGAINST *Botrytis cinerea* ISOLATES ON MYCELIAL GROWTH AND EXPRESSION OF *Bcgst5* GENE

Deniz ÇAKAR¹

¹Öğr. Gör. Dr., Çankırı Karatekin Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çankırı, Türkiye.

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6269-404X>

Ebru DERELLİ TÜFEKÇİ²

² Dr. Öğr. Üyesi, Üniversite, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Gıda ve Tarım Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Çankırı, Türkiye.

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1097-8574>

Seçil AKILLI ŞİMŞEK³

³ Prof. Dr., Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Çankırı, Türkiye.

³ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5055-1391>

ÖZET

Gri küf hastalığı etmeni olan *Botrytis cinerea* Pers. Fr. (teleomorf: *Botryotinia fuckeliana* (de Bary) Whetzel) birçok tarımsal üründe zararlılara yol açmaktadır. Bu ürünlerden biri olan çilekte, çiçek veya meyvede kurşuni küf hastalığına sebep olmakta, hem hasat öncesinde hem de hasat sonrasında çilekteki başlıca ürün kayıpları bu hastalıktan kaynaklanmaktadır. Bu patojenin kontrolünde fungusitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak günümüzde bu gibi patojenlerin etkili ve hızlı kontrolüne yarayan fungusitlere karşı dayanıklılık oluşumu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu çalışmada çilekten izole edilen iki farklı *B. cinerea* izolatının, etken maddesi % 25.2 Boscalid + % 12.8 Pyraclotrobin olan fungusit uygulaması sonucu fungusun miselyal gelişimi üzerine etkileri ve *Bcgst5* geninin ifade seviyesinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda öncelikle, çalışmada kullanılan *B. cinerea* izolatları, Çankırı ilindeki pazarlardan satın alınan ve çürüme belirtileri gösteren çileklerden elde edilmiştir. İzolasyonlar sırasında, altı farklı satıcıdan elde edilen çürümüş çilek meyvelerinden izole edilen fungal etmen *B. cinerea* olarak tanımlanmıştır. Çilekten izole edilen iki farklı *B. cinerea* izolatının, etken maddesi % 25.2 Boscalid + % 12.8 Pyraclotrobin olan fungusite karşı duyarlılığını belirlemek amacıyla, fungusitlerin 20 ppm ve 40 ppm konsantrasyonları hazırlanarak besi ortamlarına eklenmiş ve kontrol petrillerinde ise steril su kullanılmıştır. Etken maddelerin, fungusun miselyal gelişimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, miselyal büyümeyi engelleme yüzdeleri (%) hesaplanmıştır. Ayrıca fungusit uygulaması sonrasında, *B. cinerea* izolatlarında oksidatif strese toleransta önemli bir rol oynayan Glutatyon S-transferaz (GST) kodlayan *Bcgst5* geninin ifade seviyeleri kontrol ve uygulama örneklerinde qRT-PZR ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak; çileklerin hasat döneminde büyük kayıplara neden olan, *B. cinerea*'a karşı, % 25.2 Boscalid + % 12.8 Pyraclotrobin etken maddesi içeren fungusitinin *in vitro* etkinliği belirlenmiş olup, bu etkinliğin gen ifade seviyelerinde ortaya çıkardığı farklılıklar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bitkisel üretimde verimliliğin artması ve olumsuz şartlara dayanıklı ürünlerin seçilmesi bakımından önemli fayda sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Fungisit, *Bcgst5* geni, Gen ifadesi, Fungal hastalıklar

ABSTRACT

Botrytis cinerea Pers. Fr. (teleomorph: *Botryotinia fuckeliana* (de Bary) Whetzel) is the causal agent of grey mould disease, causing damage to various agricultural products. In crops such as strawberries, it

leads to grey mould disease in flowers or fruits, resulting in significant product losses both pre and post-harvest. Fungicides are commonly used for the control of this pathogen. However, the development of resistance to fungicides effective for the rapid control of such pathogens is currently a significant problem. In this study, it was aimed to determine the effects of two different *B. cinerea* isolates isolated from strawberry on the mycelial development of the fungus as a result of fungicide treatment with 25.2% Boscalid + 12.8% Pyraclostrobin and to determine the expression level of *Bcgst5* gene. The *B. cinerea* isolates used in the study were obtained from strawberries showing signs of decay that were purchased from markets in Çankırı province. During the isolations, the fungal agent isolated from decayed strawberry fruits obtained from six different vendors was identified as *B. cinerea*. Two isolates of *B. cinerea* obtained from strawberries were tested for their sensitivity to a fungicide containing 25.2 % Boscalid and 12.8 % Pyraclostrobin. To determine sensitivity, concentrations of the fungicides at 20 ppm and 40 ppm were prepared and added to culture media, while sterile water was used in control petri dishes. Percentages of inhibition of mycelial growth were calculated to assess the effects of the active ingredients on fungal mycelial development. In addition, after fungicide application, the expression levels of *Bcgst5* gene encoding Glutathione S transferase (GST), which plays an important role in tolerance to oxidative stress in *B. cinerea* isolates, were compared by qRT-PCR in control and treatment samples. The *in vitro* effectiveness of the fungicide containing the active ingredients 25.2 % Boscalid and 12.8 % Pyraclostrobin against *B. cinerea*, which causes significant losses during the strawberry harvest season, has been determined. Additionally, differences in gene expression levels resulting from this effectiveness have been identified. The results obtained will provide important benefits in terms of increasing productivity in plant production and selecting products resistant to adverse conditions.

Keywords: Fungicide, *Bcgst5* gene, Gene expression, Fungal disease

Introduction

Botrytis cinerea Pers. Fr. (teleomorph: *Botryotinia fuckeliana* (de Bary) Whetzel) causes significant losses in over 200 agricultural crops and serves as the causal agent of grey mould disease. In crops like strawberries, it induces grey mould disease in flowers or fruits, leading to substantial losses in both pre and post-harvest stages. Controlling *B. cinerea* poses a challenge because of its diverse methods of attack, varied hosts acting as sources of inoculum, and its capacity to endure as mycelia and conidia or for extended periods as sclerotia in crop debris (Williamson et al., 2007). The most commonly employed management practice for *B. cinerea* is pesticide applications. Fungicides are commonly used for the control of this pathogen (Petrasch et al., 2019). Leroux (2004) reported chemicals utilized for controlling *B. cinerea*. Fungicides are classified into five categories. However, the development of resistance to fungicides effective for the rapid control of such pathogens is currently a significant problem. The resistance of *B. cinerea* to fungicides poses a significant challenge in horticulture, and resistance profiles can undergo considerable shifts (Cosseboom et al., 2019).

Superoxide anion (O_2^-) and hydrogen peroxide (H_2O_2) are two examples of Reactive Oxygen Species (ROS) that are regularly produced throughout normal growth. But they are also essential for the plant's reaction to identifying a pathogen (Heller and Tudzynski, 2011). In addition to acting as toxins that can either immediately stop or hinder the growth of pathogens, the oxidative burst is also a part of a signaling cascade. This cascade triggers hypersensitive reactions, modifies the cell wall, encourages the production of antimicrobial substances, and alters the expression of genes in general (Torres et al., 2006).

ROS are common metabolic byproducts that are essential for homeostasis and cell communication. However, too many ROS can cause oxidative damage to DNA, lipids, and proteins, which can result in cellular dysfunction or even death (Traynor et al., 2019). Fungi can generate both enzymatic and nonenzymatic defense mechanisms in response to ROS stress. The generation of ROS is inhibited by the main defensive antioxidants, superoxide dismutase (SOD), catalase, and glutathione peroxidase. Free radicals are scavenged by antioxidants that serve as a second line of defence, such as glutathione. One important nonenzymatic substance that shields cells from oxidative damage is glutathione (GSH). Glutathione S-transferases (GSTs) catalyze the binding of glutathione to electrophilic substrates, which

contributes to detoxification, tolerance to oxidative stress, and protection against DNA damage (Ighodaro and Akinloye, 2018).

In this study, it was aimed to determine the effects of two different *B. cinerea* isolates isolated from strawberry on the mycelial development of the fungus as a result of fungicide treatment with 25.2 % Boscalid + 12.8 % Pyraclostrobin and the gene expression levels of the GST encoding gene *Bcgst5* (Bcin14g03160) in control and treatment samples as a result of fungicide application against *Botrytis cinerea* isolates were determined by qRT-PCR.

Materials and Methods

Isolation and morphological identification of *Botrytis cinerea*

This study was carried out with the samples collected from strawberries showing signs of decay that were purchased from markets in Çankırı province. Initially, Strawberries showing signs of grey mould were selected. The samples were inspected under a stereo-microscope (Fig. 1 a, b). Subsequently, aerial mycelium of *B. cinerea* was collected using sterile needle and plated on Potato Dextrose Agar (PDA). All the isolation plates were kept at 20±2 °C. *Botrytis cinerea* isolates were identified through the utilization of identification keys based on colony color, conidia shape, air-mycelia, and sclerotia formation (Barnett and Hunter, 1998).



Figure 1. Symptoms of infection by *Botrytis cinerea* and grey mould of strawberry fruit (a, b)

In vitro test of *Botrytis cinerea* using fungicide

Using Bellis fungicide (25.2 % Boscalid and 12.8 % Pyraclostrobin), *B. cinerea* is tested *in vitro*. Using the poisoned food approach, their effectiveness was seen on the mycelial development of two *B. cinerea* (Groover and Moore, 1962; Pundir et al., 2010). Using an *in vitro* poisoned medium approach, the fungicide was tested at two different dosages during the experiment to determine how the pathogen was growing mycelially. Two stock solutions with varying fungicide concentrations were made. Twenty ppm and forty ppm were the final values examined, with five replicates for each. Initially, tubes were filled with 1000 µl of each stock solution pipetted and mixed with 20 ml of PDA at 60 °C. The liquid media was then vortexed with the fungicide for four seconds, and the 21 ml of fungicide-infused media that was produced was then transferred into Petri plates. Mycelial plugs from a 5-day-old pure culture of *B. cinerea* were flipped over and inserted into the middle of PDA that had been treated with fungicide after the media had solidified. Fungal development was seen on PDA that had not received therapy as a control. On the third and sixth days of the petri-dishes' dark incubation at 20 °C, observations of the

fungus's mycelial growth were made (Cheradil et al., 2022). Using the following formula, the percentage inhibition of mycelial growth was calculated:

$$\text{Mycelial growth inhibition (\%)} = \frac{dc-dt}{dc} \times 100(\%)$$

Where; dc = average diameter of fungal colony in non-poisoned PDA (control), and dt= average diameter of fungal colony in poisoned PDA (Shakeel et al., 2021).

Determination of The Expression Levels of *Bcgs5* Gene Encoding Glutathione-S-Transferase (GST)

Total RNA isolation

For total RNA isolation, *B. cinerea* isolates were cultivated on PDA at 20 °C for 6 days including treated and control petri dishes. Approximately 50 mg of mycelium was scraped from the agar surface and treated with liquid nitrogen (Fig. 2 a, b). RNA extraction was performed using RNA Extracol (Eurx Ltd, Gdańsk, Poland) according to the manufacturer's guidelines.

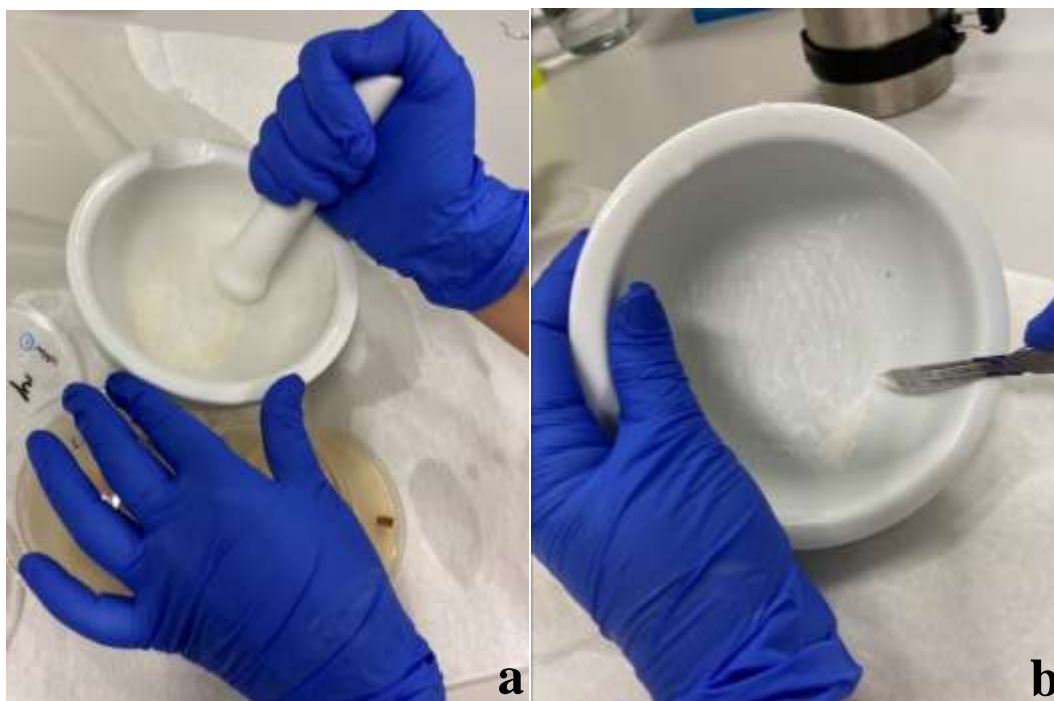


Figure 2. Total RNA isolation from *Botrytis cinerea* using liquid nitrogen (a, b)

Complementary DNA (cDNA) synthesis

The first strands cDNA synthesis kit (Eurx Ltd, Gdańsk, Poland) was employed to synthesize cDNA from 1 µg total RNA. Reverse transcription was carried out in 20 µl of reaction mixture containing 1 µg total RNA, 4 µl 5× cDNA Buffer, 1 µl mix RT (reverse transcriptase), 1 µl oligo (dT), 1 µl random hexamers, 12 µl nuclease-free water. The thermal cycling conditions of the reaction for cDNA were 10 min at 20 °C, 40 min at 50 °C, 5 min at 85 °C, and finally, 10 min at 4 °C.

Real-Time Quantitative Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction (qRT-PCR)

The actin was utilized as a housekeeping gene in the qRT-PCR study (*Bcgs5*F: TCTAAGGCGGCTCTGAACAT, *Bcgs5*R: ACAATCCCAGCAGCACTAGT, β -actinF: GCCCTCTCCAGCCCTCATTCT, β -actinR: TGGGGCAAGGGCGGTGATTT), and the primers were constructed using the Primer3 v4.1.0 tool. qRT-PCR reactions carried out in accordance with manufacturer's instructions using SYBRTM Green PCR Master Mix in the CFX ConnectTM Real-Time PCR Detection System. 12.5 µL of 2 × real-time PCR Mix (SYBR Green I), 0.5 µL of primer, and

appropriately diluted cDNA as a template were added to each 25 μ L qRT-PCR experiment. The qRT-PCR settings were as follows: 20 seconds at 95 °C, 40 cycles of 30 seconds at 95 °C, 20 seconds at 54 °C, and 10 seconds at 72 °C. For each sample, three technical and biological duplicates were run in each qRT-PCR experiment. The data was analyzed using the $2^{-\Delta\Delta CT}$ technique, and statistics were computed using one-way ANOVA (Livak and Schmittgen, 2001).

Results

In the examined samples, 15 *B. cinerea* isolates were obtained. Two randomly selected isolates (Bc_01 and Bc_02) from the obtained samples were used in the fungicide studies. Mycelial growth of *B. cinerea* was measured at 3th and 6th day. The average of diameter of control 6.8 cm and 8.5 cm at 3th and 6th day respectively for Bc_01 isolate. The average of diameter of control 5.4 cm and 8.5 cm at 3th and 6th day respectively for Bc_02 isolate (Fig. 3). Bellis fungicide exhibited inhibition at 20 ppm and 40 ppm concentrations. Percentages of inhibition of mycelial growth were calculated to assess the effects of fungicide on fungal mycelial development (Table 1).

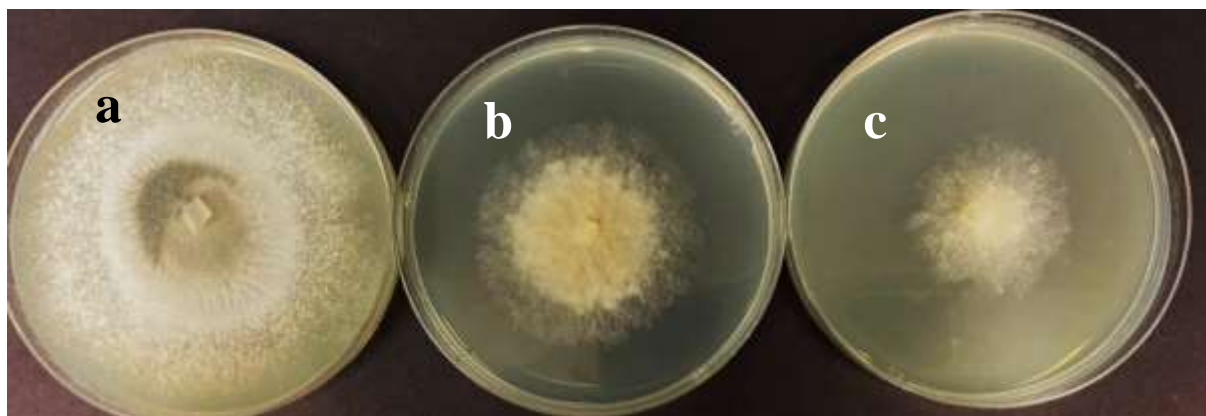


Figure 3. Mycelial growth on sixth on PDA treated with fungicide; mycelial growth of control petri (a), mycelial growth at 20 ppm (b), mycelial growth at 40 ppm (c)

Table1. Percentages of inhibition of mycelial growth on third and sixth day

Isolate Code	3th day		6th day	
	20 ppm	40 ppm	20 ppm	40 ppm
Bc_01	66 %	70 %	43 %	48 %
Bc_02	64 %	73 %	44 %	53 %

In *B. cinerea* exposed to fungicide, gene encoding GST were significantly up-regulated *Bcgst5* gene in treatment samples relative to control (Fig. 4, 5).

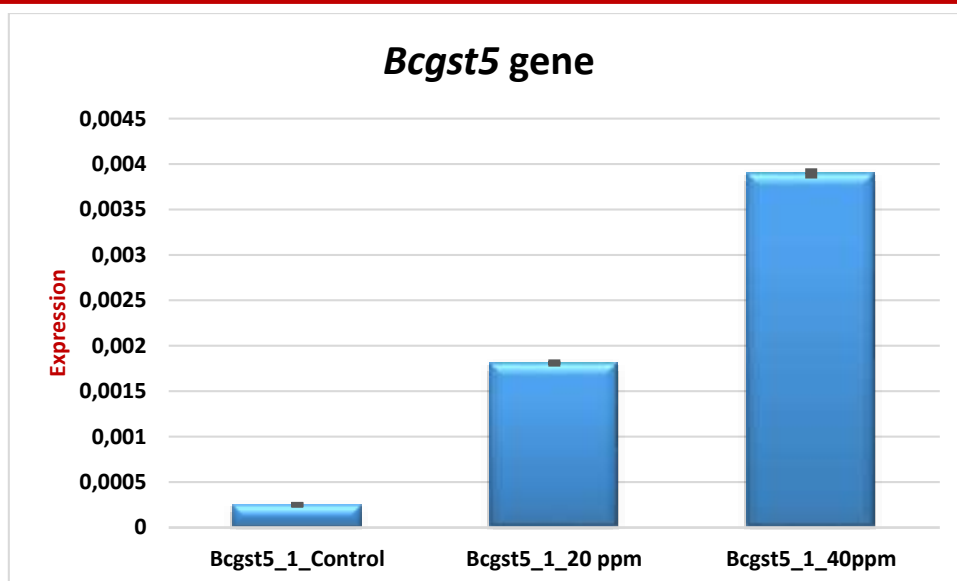


Figure 4. Effect of fungicide application against *Botrytis cinerea* (Bc_01) on *Bcgst5* gene expression

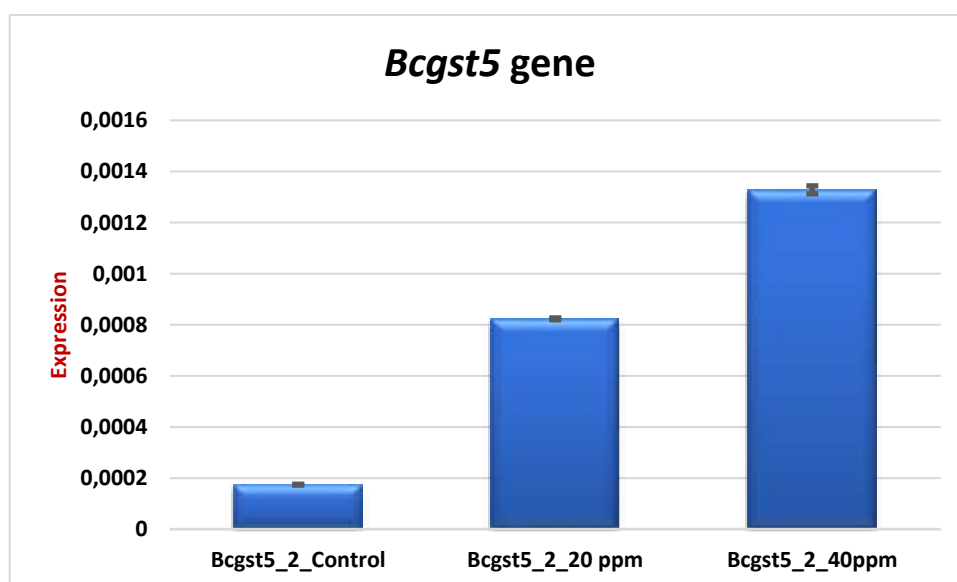


Figure 5. Effect of fungicide application against *Botrytis cinerea* (Bc_02) on *Bcgst5* gene expression

Discussion and Conclusion

Reducing the use of chemical fungicides is one of the most important goals of plant pathology. As it is known, oxidative stress biomarkers have become a widely used tool in ecotoxicology to evaluate the toxic effects of environmental pollutants (Cao et al., 2019). In response to ROS stress, fungi can initiate protective mechanisms that are both enzymatic and nonenzymatic. Many fungicides have been identified in recent years; these chemical agents generate ROS generation, which damages fungal cells (Balbino et al., 2021). Here, we discovered that ROS buildup in *B. cinerea* was generated by % 25.2 Boscalid + % 12.8 Pyraclotrobin. Glutathione is a crucial nonenzymatic substance that shields cells from oxidative stress. It was observed that there was a substantial upregulation of the *Bcgst5* gene in treated samples compared to control when *B. cinerea* was exposed to fungicide. These findings were consistent with the findings that *Aspergillus flavus* treated to perillaldehyde had severe ROS damage and that glutathione metabolism was markedly elevated (Pan et al., 2020).

Risk assessments of pesticides, pharmaceuticals, food preservatives and cosmetics on organisms are an important part of the environmental risk assessments of these substances. In this study, it was determined

that there was a significant change in the expression of the *Bcgs5* gene, which encodes the GST enzyme that plays a role in oxidative stress tolerance, as a result of the use of fungicides against *B. cinerea*. These data may provide support for future risk assessment studies and the future use of this fungicide in reasonable amounts. However, more detailed biochemical and molecular tests are necessary to understand the direct and indirect effects of the fungicide on other organisms and ecosystem functions.

References

- Balbino, T. R., da Silveira, F. A., Ventrone, R. Z., do Nascimento, A. G., de Oliveira, L. L., & da Silveira, W. B. (2021). Adaptive responses of *Kluyveromyces marxianus* CCT 7735 to 2-phenylethanol stress: alterations in membrane fatty-acid composition, ergosterol content, exopolysaccharide production and reduction in reactive oxygen species. *Fungal Genetics and Biology*, 151, 103561.
- Barnett, H. L., & Hunter, B. B. (1998). *Illustrated genera of imperfect fungi*. APS Press, St Paul, Minnesota.
- Cao, F., Souders II, C. L., Li, P., Adamovsky, O., Pang, S., Qiu, L. & Martyniuk, C. J. (2019). Developmental toxicity of the fungicide ziram in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 214, 303-313.
- Cheradil, A., Tarcali, G., Csüllög, K., & Boukhili, M. (2022). Study of Chemical Control Options Against Chestnut Blight Disease. *Review on Agriculture and Rural Development*, 11, 20-25.
- Cosseboom, S. D., Ivors, K. L., Schnabel, G., Bryson, P. K., & Holmes, G. J. (2019). Within-season shift in fungicide resistance profiles of *Botrytis cinerea* in California strawberry fields. *Plant Disease*, 103(1), 59-64.
- Groover, R. K., & Moore, J. D. (1962). Toxicometric studies of fungicides against the brown rot causing organism *Sclerotinia fructivola* and *S. laxa*. *Phytopathology*, 52, 876-879.
- Heller, J., & Tudzynski, P. (2011). Reactive oxygen species in phytopathogenic fungi: signaling, development, and disease. *Annual Review of Phytopathology*, 49, 369-390.
- Ighodaro, O. M., Akinloye, O. A. (2018). First line defence antioxidants-superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT) and glutathione peroxidase (GPX): Their fundamental role in the entire antioxidant defence grid. *Alexandria Journal of Medicine*, 54, 287-293.
- Leroux, P. (2004). Chemical control of *Botrytis* and its resistance to chemical fungicides. In: *Botrytis: Biology, Pathology and Control*. (Elad, Y., Williamson, B., Tudzynski, P. and Delen, N., eds), pp. 195-222. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Press.
- Livak, K. J., Schmittgen, T. D. (2001). Analysis of relative gene expression data using real-time quantitative PCR and the 2(T)(-Delta Delta C) method. *Methods* 25, 402-408.
- Pan, C., Li, Y. X., Yang, K., Famous, E., Ma, Y., He, X., Geng, Q., Liu, M., Tian, J. (2020). The molecular mechanism of perillaldehyde inducing cell death in *Aspergillus flavus* by inhibiting energy metabolism revealed by transcriptome sequencing. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 1518.
- Petrasch, S., Knapp, S. J., Van Kan, J. A., & Blanco-Ulate, B. (2019). Grey mould of strawberry, a devastating disease caused by the ubiquitous necrotrophic fungal pathogen *Botrytis cinerea*. *Molecular plant pathology*, 20(6), 877-892.
- Pundir, R. K., Jain, P., & Sharma, C. (2010). Antimicrobial activity of ethanolic extracts of *Syzygium aromaticum* and *Allium sativum* against food associated bacteria and fungi. *Ethnobotanical Leaflets*, 2010(3), 11.
- Shakeel, Q., Bajwa, R. T., Iftikhar, Y., Mubeen, M., Luqman, M., Ashraf, W., & Rashid, I. (2021). Effective management of ginger soft rot caused by *penicillium digitatum* through plant extracts. *Sarhad Journal of Agriculture*, 37(3), 714-721.
- Torres, M. A., Jones, J. D. G., & Dangl, J. L. (2006). Reactive oxygen species signaling in response to pathogens. *Plant Physiology*, 141(2), 373-378.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Traynor, A. M., Sheridan, K. J., Jones, G. W., Calera, J. A., & Doyle, S. (2019). Involvement of sulfur in the biosynthesis of essential metabolites in pathogenic fungi of animals, particularly *Aspergillus* spp.: molecular and therapeutic implications. *Frontier Microbiology*, 10, 2859.

Williamson, B., Tudzynski, B., Tudzynski, P., & Van Kan, J. A. (2007). *Botrytis cinerea*: the cause of grey mould disease. *Molecular Plant Pathology*, 8(5), 561-580.

**DOĞAL AFETLER SONRASI ÇEVRE YÖNETİMİ
ENVIRONMENTAL MANAGEMENT AFTER NATURAL DISASTERS**

Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye.

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8217-2281>

ÖZET

Doğal afetler meydana gelme yüzdelerine göre sel (%43), fırtına (%28), deprem (%8), uç sıcaklıklar (%6), heyelan (%5), kuraklık (%5), orman yangınları (%4) ve volkanik aktivite (%2) şeklinde sıralanmaktadır. Afetler sonrası pek çok sorunla başa çıkmak gerekirken ortaya çıkacak sorunlardan birisi de çevre ve halk sağlığı ile ilgili sorunlardır. İlgilenilmediği takdirde içme ve kullanma suyu sıkıntısı, her türlü atık problemi, salgın hastalıklar, temiz gıdaya ulaşımında sorunlar, vektör kontrolü ve konut sanitasyonunda ciddi sıkıntılar ortaya çıkabilir. Çevre sağlığı hizmetlerinde aksamalar yaşanabilir. Deprem ve sel gibi büyük afetlerden sonra oluşan bina yıkıntıları da planlı bir şekilde bertaraf edilmelidir. Bu tarz afetlerde yapı ve yalıtımda kullanılan malzemeler asbest içermesi dolayısıyla üzerinde durulması gereken esas problemdir. Endüstri bölgelerinde yaşanan endüstriyel kazalar sonucu oluşan afetler de, örneğin Çernobil'deki nükleer santral kazası, hala kötü bir tecrübe olarak hafızalarımızdadır. Günümüzde dahi hala etkileri devam etmektedir. Bu amaçla bölgenin, var olan riskleri göz önünde bulundurularak, bir "Çevre Sağlığı Acil Eylem Planı" hazırlanmalıdır. Bu bildiri kapsamında konu hakkında yapılabilecekler ve afetler sonrası yaşanan çevresel sorunlar hakkında bilgi paylaşımı yapılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Doğal afet, çevre, halk sağlığı, asbest.

ABSTRACT

Natural disasters are listed according to the percentage of occurrence as floods (43%), storms (28%), earthquakes (8%), extreme temperatures (6%), landslides (5%), drought (5%), forest fires (4%) and volcanic activity (2%). While many problems need to be dealt with after disasters, one of the problems that will arise is problems related to the environment and public health. If not taken care of, drinking and potable water shortages, all kinds of waste problems, epidemics, problems in access to clean food, and serious problems in vector control and housing sanitation may arise. There may be disruptions in environmental health services. Building debris after major disasters such as earthquakes and floods must also be disposed of in a planned manner. The materials used in construction and insulation in such disasters contain asbestos and are therefore the main problem to be addressed. Disasters caused by industrial accidents in industrial zones, such as the nuclear power plant accident in Chernobyl, are still in our memories as a bad experiences. Even today, their effects are continuing. For this purpose, an "Environmental Health Emergency Action Plan" should be prepared, taking into account the existing risks of the region. Within the scope of this paper, information will be shared about what can be done on the subject and environmental problems experienced after disasters.

Keywords: Natural disaster, environment, public health, asbestos.

GİRİŞ

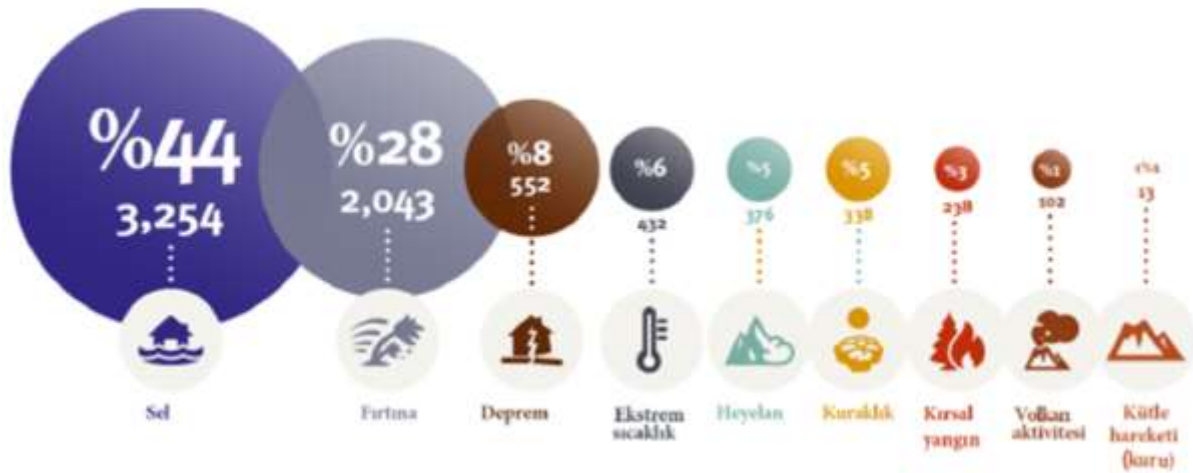
Türk Dil Kurumu Sözlüğünde afet; "çeşitli doğa olaylarının sebep olduğu yıkım, kıran" olarak tanımlanmaktadır. Afet kavramı; Birleşmiş Milletlerin kabul ettiği en genel tanımla "fiziksel, ekonomik ve sosyal kayıplar oluşturan, günlük yaşamı ve insan aktivitelerini durdurarak veya kesintiye uğratarak toplumları etkileyen ve yerel imkanlar ile baş edilemeyen doğal (deprem, sel, heyelan, taşkın, kuraklık, çığ, kasırga, orman yangını, hortum, yanardağ patlamaları), teknolojik (endüstriyel kazalar, nükleer

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

kazalar, büyük taşımacılık kazaları, baraj patlamaları vb.) veya insan kaynaklı (savaş-çatışma, yangınlar, hava, su, çevre kirlenmeleri ve ulaşım kazaları gibi) tüm olaylar” şeklinde tanımlanmaktadır (Eren & Ardali, 2023; Güler, 2018). Fakat bu tanımda geçen her olay afet olarak kabul edilemez. Bir olayın afet olabilmesi için çok yönlü bir kaybın olması (ekonomik, fiziksel, psikolojik ya da sosyal) ve hayatın normal akışında aksaklıklara neden olması gerekir (Gürsel, 2018). Doğal afetler, insanlar ve çevreleri arasındaki ilişkide bir bozulmaya yol açan veya etkilenen bir topluluğun başa çıkmak için olağanüstü çaba göstermesini gerektirecek ölçekte ciddi ve ani bir olay (veya kuraklıkta olduğu gibi yavaş bir olay) oluşturan jeolojik veya meteorolojik olaylardır (Young vd., 2004). Tablo 1’de afet sınıflandırması yapılmıştır. Şekil 1’de ise doğal afetlerin afet türlerine göre meydana gelme oranları verilmiştir.

Tablo 1. Türlerine göre afetler (Altay vd., 2016).

Jeolojik Afetler	Su ve İklimsel Afetler	Çevresel Afetler	Biyolojik Afetler	Kimyasal, Endüstriyel ve Nükleer Kazalar	Kazalar
1. Deprem 2. Tsunami 3. Volkanik Patlama 4. Heyelan 5. Baraj Kazası 6. Maden Yangını	1. Tropikal Hortum 2. Kasırga 3. Sel 4. Kuraklık 5. Dolu Fırtınası 6. Sağanak Yağış 7. Heyelan 8. Sıcak/Soğuk Hava Dalgası 9. Çiğ 10. Deniz Aşındırması	1. Çevre Kirliliği 2. Orman Tahribi 3. Çölleşme 4. Haşere İstilasası	1. Salgın Hastalık 2. Haşere İstilasası 3. Besin Zehirlenmesi 4. Kitle İmha Silahları	1. Kimyasal Felaketler 2. Endüstriyel Felaketler 3. Petrol Sızıntısı/Yangını 4. Nükleer Kazalar	1. Deniz/Kara/Tren Kazaları 2. Orman Yangınları 3. Bina Çökmeleri 4. Elektrik Kazaları 5. Mayın Patlaması



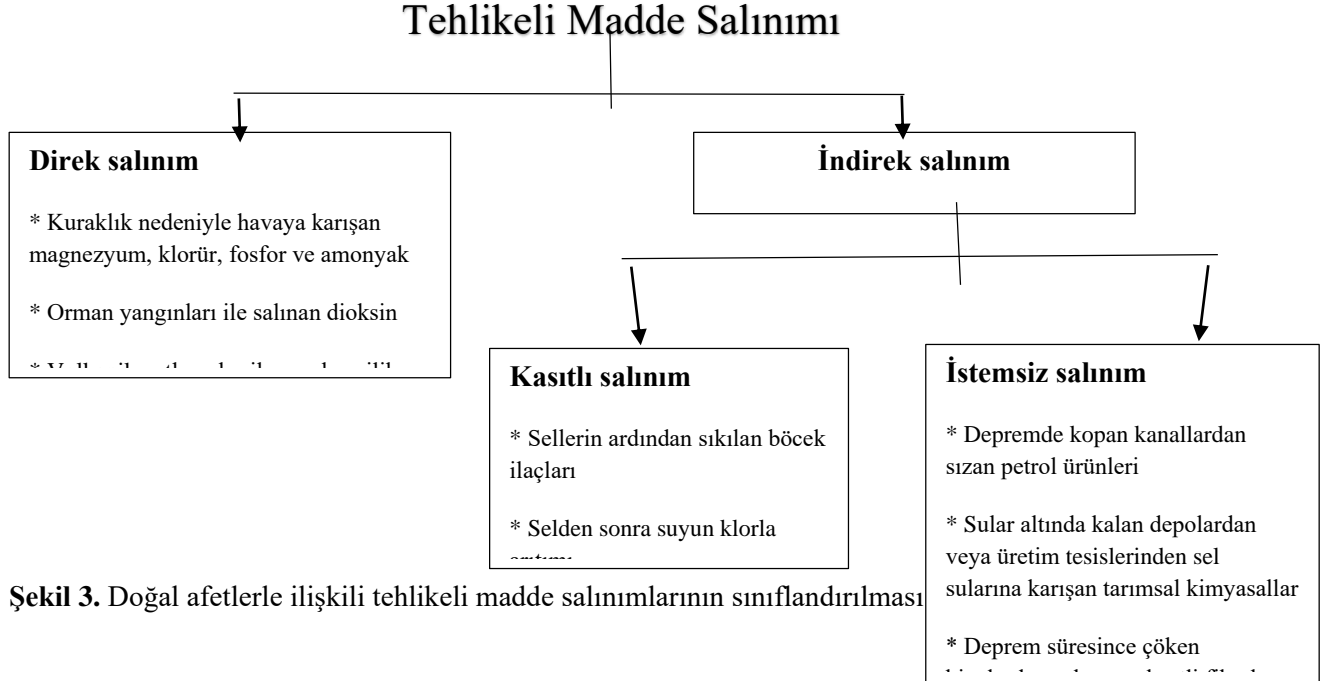
Şekil 1. Dünya genelinde 2000-2019 yılları arasında meydana gelen doğal afetlerin afet türlerine göre dağılımları (%) (URL-1).

DOĞAL AFETLER SONRASI YAŞANAN ÇEVRESEL RİSKLER

-ATIK YÖNETİMİ

Geçmişte yaşanmış olan tecrübeler doğal afetler sonrasında ortaya çıkan enkaz ve artıkların vektör kaynaklı hastalıkların ortaya çıkmasında, su, hava ve toprak kalitesinin bozulmasında etken olduğunu ortaya koymuştur. Bunun haricinde doğal afetlerden sonra meydana gelebilecek başlıca acil çevre sağlığı sorunlarının su kalitesi, içme suyu temini, atık su ve kanalizasyon arıtma, gıda güvenliği, sinekler, böcekler, molozlar, tehlikeli atık ve iç ve dış hava kalitesi ile ilgili sorunlardan meydana geldiği bilinmektedir (Eren & Ardali, 2023; URL-2).

değildir ve yapıcı bir amacı da yoktur. Afete bağlı tehlikeli madde salınımları nadir görülen olaylar olmamakla birlikte, insan sağlığını olumsuz yönde etkileme potansiyeline sahip somut tehditlerdir. Yaşanan deneyimler sel, deprem ve volkanik patlamaların muhtemelen gerçek ve potansiyel tehlikeli madde sonuçları açısından en büyük riski oluşturduğunu göstermektedir (Young vd., 2004).



Şekil 3. Doğal afetlerle ilişkili tehlikeli madde salınımlarının sınıflandırılması

Afet kaynaklı tehlikeli madde salınımlarına ilişkin geçmiş araştırmalar (akademik dergiler veya ulusal ve yerel haber raporları tarafından belgelenmiş olaylar):

- (1) farklı doğal afetler sırasında meydana gelmesi muhtemel salınım türlerini ve
- (2) tehlikeli maddelere doğrudan maruz kalma veya yanıcı gazlar veya sıvılar tutuştuğunda ortaya çıkan yangın ve patlamalar yoluyla insan sağlığının nasıl etkilenebileceğini göstermektedir.

Petrol salınımları, tarımsal kimyasal kirlilik, asbest tozu ve aerosol haline gelmiş radyonükleidler, doğal bir afette ilişkili hasar türleri düşünüldüğünde hemen akla gelen tehlikeler olmayabilir. Ancak bu tehditler, hızla hareket eden sel suları, hasarlı yollar veya çöken binaların yarattığı tehditler kadar gerçektir. Aşırı doğa olayları (örneğin volkanik patlamalar, depremler, toprak kaymaları, kasırgalar, hortumlar, kar fırtınaları) sırasında açığa çıkan tehlikeli maddeler, bireylerin tehlikeli maddelere veya yanıcı maddelerin tutuşmasıyla ortaya çıkan yangınlar veya patlamalar gibi ikincil tehlikelere maruz kalma olasılığını artırarak insan sağlığını tehdit eder (Young vd., 2004). Deprem ve sel gibi afetler yıkıcı ve sürükleyici etkiye sahip olduklarından bina ve yapı yıkıntılarında neden olurlar. Özellikle de eski binalarda izolasyon, çatı, kaplama, tesisat gibi yapılarda kullanılan malzemeler yıkım alanlarında havada radon, asbest, cıva, sülfür, klor gibi solunması sakıncalı gazların yayılmasına neden olurlar. Havaya salınan bu gazlar kısa vadede olmasa da uzun vadede geri dönüşü olmayan çevre ve halk sağlığı sorunlarına yol açabilmektedir (Tez, 2022). Afet koşullarında yaşanan endişe, telaş ve bir an evvel afetin yarattığı etkilerden kurtulma isteği nedeniyle tehlikeli madde salınımlarının yarattığı tehdidin büyüklüğü muhtemelen hafife alınmaktadır.

Afetle ilişkili tehlikeli madde salınımları ve sağlık arasındaki ilişkileri araştıran çalışmalar nadir ve karmaşıktır. Birçok tehlikeli madde salınımı fark edilmediğinden, ilişkili sağlık etkilerini tespit etmek zor olabilir. Tehlikeli madde maruziyetleriyle ilişkili semptomlar genellikle hafif veya spesifik değildir ve gecikme etkisi gösterebilir. Bu sebeple sağlık üzerindeki etkilerin uzun vadede ortaya çıkması bunların tespit edilmesi ve doğrulanmasını zorlaştırmakta hatta bazen imkansız olmaktadır.

Tarihsel raporlardan anlaşılan, afetle ilişkili tehlikeli madde salınımlarının geniş coğrafi alanları ve çok sayıda insanı etkileyebileceğidir. Bir fırtına sırasında Fransa kıyılarında kaybolan kimyasal konteynerler

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Belçika, Hollanda ve Almanya'da bulunmuştur. Endonezya'daki orman yangınlarından kaynaklanan duman kirliliği Tayland'daki Malay yarımadasının batı yakasındaki Kuala Lumpur'a (Malezya) kadar yayılmış ve Singapur'da sağlıksız seviyelere yükselmiştir. Olaylardan daha sonraki dönemde bu bölgede üst solunum yolu hastalıkları ve astım gibi tehlikeye bağlı rahatsızlıklar için ayakta tedavi gören hastaların sayısı %30 artmıştır (Swinbanks, 1997).

Afetler, insanların hayatta kalmasının temelini oluşturan doğal çevreye büyük zararlar vermektedir, ancak afetle ilgili maliyetlerin hesaplanması söz konusu olduğunda, zarar gören çevrenin hizmet kaybını büyük ölçüde hesaba katmamaktayız. Ancak Tablo 2'de de görüldüğü üzere afetler sonrası pek çok hizmette aksama yaşanmaktadır. Bunların hesaba katılmamasının başlıca nedeni, doğal çevreden kolayca elde edilebilen hizmetler için geleneksel piyasa fiyat etiketinin bulunmamasıdır (Sangha vd., 2020). Oysaki afetler sonrası pek çok hizmette aksama yaşanmaktadır. Afet sonrası afetzedelerin karşı karşıya kaldığı çevre sağlığı sorunları ve tüm çevresel hizmetlerin bozulup aksaması (atık toplama, temiz içme suyu temini, atıksu arıtımı vb.) etkilenme düzeyini ve yaşanacak sağlık risklerini artırmaktadır. Bu açıdan bakıldığında doğal afet yönetiminde politika planlayıcıları özellikle de bu konuda bilgilendirmek yararlı olacaktır.

Tablo 2. Doğal afetler sonrasında ortaya çıkacak sorunlar (Eren ve Ardalı, 2023; URL-3).

Tehlikelerin neden olduğu etkilerin büyüklüğü

Su temini ve kanalizasyon sistemleri üzerindeki etkiler	Deprem	Volkanik püskürme	Heyelan	Kasırga	Sel	Kuraklık
Sistem alt yapısında yapısal hasar	●	○	●	●	●	○
Şebeke ve boruların kırılması	●	○	●	◐	●	○
Giriş noktalarındaki, giriş ızgaralarındaki, arıtma tesislerindeki ve iletim borularındaki tıkanma ve arızalar	○	●	◐	◐	●	○
Su kaynağının patojenik kontaminasyonu ve kimyasal kirliliği	◐	●	○	●	●	○
Su kirlilikleri	◐	◐	○	○	○	●
Enerji, iletişim ve yol sisteminin kesintiye uğraması	●	○	◐	●	◐	◐
Personel sıkıntısı	●	◐	◐	◐	◐	○
Ekipman, yedek parça ve malzeme eksikliği	●	○	◐	●	●	○

Kullanılan semboller: ● Şiddetli etki ◐ Orta şiddetli etki ○ Minimum etki

-AFETLERİN BİRBİRİNİ TETİKLEMESİ

Doğal ve teknolojik afetler birbirini tetikleyici bir etki gösterebilir. Şekil 4'de aralarındaki etkileşim verilmiştir. Bu durumu bir örnekle açıklayalım. Kıyı çevreleri doğal afetlerden kaynaklanan hasara karşı daha savunmasızdır. Su ile ilgili yaşanan bir doğal afette deniz seviyeleri yükselmekte, bazı bölgelerde arazi çökmesi artmakta, bazılarında ise azalmaktadır. Üst okyanus ısı içeriğinin artacağı tahmin edilmekte, atmosferik su içeriği artmakta, bu da daha fazla sağanak yağışa, şiddetlenen sellere ve genel

insani sefaletle yol açmaktadır. İnsanlar kıyıya yaklaştıkça kıyı nüfusları artmakta ve bu da daha büyük hasar riskini artırmaktadır. Ayrıca zararlı alg patlaması sıklığı, hipoksik veya "ölü bölgeler" daha yaygın hale gelmektedir (Knap & Rusyn, 2016).

Japonya'da 11 Mart 2011'de meydana gelen Tohoku depremi ve ardından yaşanan tsunami bunun bir örneği olup, hasara ve yangınlara neden olarak basamaklı bir felakete dönüşmüştür. Deprem aynı zamanda binlerce insanı boğan, mülkleri ve işyerlerini tahrip eden büyük bir tsunami yaratmıştır. Bu durum Fukuşima nükleer santralının kapanmasına, 1,2 milyon litre suyun okyanusa dökülmesine ve havaya yayılan kirliliğin insanları, bitkileri, hayvanları ve balıkları etkilemesine neden olmuştur. Deniz ürünlerinin yenmesi yoluyla insanlara daha fazla bulaşmasını önlemek için bölge yerel balıkçılık faaliyetine kapatılmıştır. Nükleer santral kazası ile yarı ömrü 8 gün olan İyot-131 ve yarı ömrü 30 yıl olan Sezyum-137 olmak üzere iki radyoaktif izotop salınmıştır. Bu iki radyoaktif izotoptan Sezyum-137 için en yüksek riski Fukuşima nükleer santralinde çalışan işçilerin taşıdığı açıktır (Knap & Rusyn, 2016). Gelecek 30-40 yıl boyunca nükleer atıkların, yakıt çubuklarının ve hala santral içinde tutulan bir milyon tonu aşkın radyoaktif suyun güvenli bir şekilde temizlenmesi için ise on binlerce işçiye ihtiyaç vardır.

Ayrıca göç eden Orkinoslardaki radyoizotoplar üzerinde çalışmalar yapılmış ancak bu riskin minimum düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bu kademelenmenin ikincil sorunu ise otomobil, bilgisayar ve mühendislik sektörlerindeki teknoloji için çok çeşitli bileşenler üreten ve küresel çapta dağılmış olan birçok şirketin, şirketlerini hızla Tayland'daki yedek tesislere taşınması olmuştur. Ne yazık ki bu yedek tesisler Chao Phraya nehri vadisinde ya da taşkın ovasındaydı ve 2011 yılında yaşanan sel felaketinden zarar gördüler. Bu küreselleşmiş tedarik zinciri, ikincil acil durum tesislerinin sular altında kalması nedeniyle küresel şirketlerin yanı sıra sigortacıları ve reasürörleri için de büyük bir kayıp haline geldi (Knap & Rusyn, 2016).



Şekil 4. Afetlerin sınıflandırılması ve aralarındaki ilişki (URL-4).

-ÇEVRE SAĞLIĞI HİZMETLERİNDEKİ AKSAMALAR

Dünya genelinde afet sayılarının artması ve çevre sağlığının bozulmasında iklim değişikliği, artan dünya nüfusu, sanayileşme ve bozulan ekolojik dengenin etkisi göz ardı edilemez. İklim değişikliğinin yol açtığı doğal felaketlerin sayısı son 50 yılda beş kat artarak 2 milyondan fazla insanın hayatını kaybetmesine neden olmuştur. Birleşmiş Milletlere bağlı 'Dünya Meteoroloji Örgütü'ne (DMÖ) göre, sel ve sıcak hava dalgaları gibi olaylar küresel çapta 3 trilyon Euro kayba neden olmuştur. Raporla göre son 50 yılda en fazla insanın ölümüne neden olan doğal afet kuraklıktır. Dünyada 650 000 kişi kuraklık nedeniyle hayatını kaybetmiştir. Fırtınalar 577 000, seller 59 000 ve aşırı sıcaklar 56 000 kişinin ölümüne yol açmıştır (URL-5). 12 Ekim 2020

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

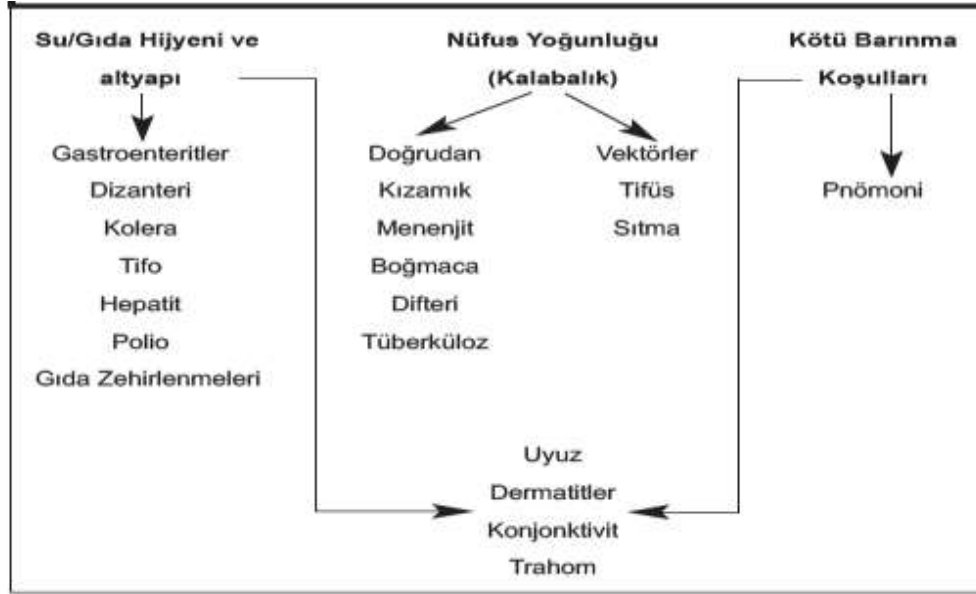
yılında Birleşmiş Milletler tarafından yayımlanan raporda, içinde bulunduğumuz yüzyılın başından beri iklim değişikliğine bağlı 6681 doğal afet olayının kaydedildiği ve bu olayların bir önceki 20 yıllık döneme kıyasla %50 arttığı belirtilmiştir. Raporda ayrıca sel, kuraklık ve fırtına gibi doğal afetlerin iklim değişiklikleriyle birlikte arttığı, son dönemde artan doğal afetlerin, aşırı ısınma sonucu ortaya çıktığı, deprem ve tsunami gibi iklim değişikliği ile ilgili olmayan jeofizik olaylarda da artış gözlemlendiği raporlanmıştır.

Afetler temiz su temini, atık yönetimi ve bertarafı, gıda üretimi, vektör kontrolü, konut sanitasyonu gibi çevre sağlığı hizmetlerini doğrudan etkiler. Afet bölgesinde; elektrik kesintileri, kırık borular, tıkalı yollar, su, atık ve gıda işleme hizmetleri hayat normale dönüncüye kadar kesintiye uğrayabilir (Dereli ve Yıldırım, 2023). Yaşanacak afet türüne göre çevre sağlığı hizmetlerindeki etkilenmenin düzeyi Tablo 3’de verilmiştir. Hizmetteki aksaklıklar ve geçici onarımlar için acil durum planları, gerektiğinde alternatif su kaynaklarının temini ve tüm sanitasyon işlemleri için düzenlemelerin afet hazırlıkları kapsamında planlanmış olması gerekmektedir. Afet öncesinde hazırlanacak acil durum eylem planları sayesinde ortaya çıkacak olumsuzlukların indirgenmesi ya da en az zararla atlatılması mümkün olacaktır (Dereli ve Yıldırım, 2023). Bu önlemler tam olarak alınmadığı takdirde yaşanacak çevre sağlığı sorunları ile birlikte hastalıklar da ortaya çıkacaktır (Şekil 5).

Tablo 3. Afetlerde çevre sağlığı hizmetlerinin etkilenme düzeyleri (Tez, 2022)

Hizmetler	Çevre Sağlığı Üzerinde					
	En Çok Bilinen Etkileri	Deprem	Fırtına	Sel	Tsunami	Volkanik Patlama
Temiz su sağlama ve atık suyu zararsız hale getirme	Binaların zarar görmesi	1	1	1	3	1
	Su, elektrik, kanalizasyon ve gaz sistemlerinin bozulması	1	2	2	1	1
	Enerji kesintisi	1	1	2	2	1
	Kontaminasyon (biyolojik, kimyasal)	2	1	1	1	1
	Ulaşımın kesintiye uğraması	1	1	1	2	1
	Personel eksikliği	1	2	2	3	1
	Hizmet sistemlerinin yüklenmesi (göçe bağlı)	1	1	1	3	1
	Donanım ve stok yetersizliği	1	1	1	2	1
Katı atık toplanması	Binaların yıkılması	1	2	2	3	1
	Ulaşımın kesintiye uğraması	1	1	1	2	1
	Donanım eksikliği	1	1	1	2	1
	Personel eksikliği	1	1	1	3	1
	Su, toprak ve hava kirliliği	1	1	1	2	1
Gıda üretimi	Gıda üretim araçlarının zarar görmesi	1	1	2	3	1
	Ulaşımın kesintiye uğraması	1	1	1	1	1
	Enerji kesintisi	1	1	1	3	1
	Araçların sel altında kalması	3	1	1	1	3
	Kontaminasyon/yarım stoklarında bozulma	2	1	1	2	1
Vektör kontrolü	Vektör üreme alanlarının çoğalması	1	1	1	1	3
	İnsan/vektör temaslarında artış	1	1	1	2	1
	Vektör kaynaklı hastalık kontrolünün bozulması	1	1	1	1	1
Konut sanitasyonu	Yapıların zarar görmesi veya yıkılması	1	1	1	1	1
	Su ve gıda kontaminasyonu	2	2	1	2	1
	Enerji, ısınma, su sağlama, atık yok etme hizmetlerinin bozulması	1	1	1	2	1
	Aşırı kalabalık	1	1	1	1	2

*Etkilenme Düzeyleri; 1 Şiddetli, 2 Orta Düzey, 3 Az ya da etkisiz (Wisner, 2002).



Şekil 5. Afet sonrası yaşanan çevre sağlığı sorunları nedeniyle oluşabilecek hastalıklar (Tez, 2022).

-ENDÜSTRİYEL KAZA RİSKLERİ

Endüstriyel tesislerin zaman zaman endüstriyel afetler olarak adlandırdığımız çok önemli çevre ve insan sağlığı sorunları yarattıkları yaşanan tecrübelerden bilinmektedir. Çernobil nükleer santral kazası (Ukrayna, 1986), Bhopal'deki (Hindistan, 1984) pestisit fabrikasından metil izosiyanat gazı sızıntısı sonrasında ölen, yaralanan ve sakat kalan binlerce insanın varlığı, endüstriyel kazalar sonucu oluşan afetlerin büyüklüğünü gösteren olaylardır.

Deprem, sel, fırtına vb. afetlerden etkilenen endüstriyel tesisler, ikincil risk kaynakları haline gelerek yaşanacak felaketin boyutunu artırmaktadır. Olası bir afet durumunda uygulanacak afet yönetim planı hazırlanırken endüstriyel tesislerden kaynaklanacak olası riskler mutlaka bu plana dahil edilmeli ve acil durum müdahale ekibi içerisinde bu planı uygulayabilecek eğitimli ve deneyimli personelin olması sağlanmalı ve yapılacak tatbikatlarla yaşanabilecek her koşula ekip hazır hale getirilmelidir. Marmara Bölgesi Depremi sonrasında (1999) İzmit'te Tüpraş tesislerindeki yangın ve Yalova'da AKSA tesislerinde hammadde tanklarının ikisinden etrafa yayılan akrilonitrilin oluşturduğu çevresel yıkım, ülkemizden bu türden risklere verilebilecek önemli örneklerdir. Tablo 4'de ise dünyada yaşanan en önemli endüstriyel afetlere örnekler verilmiştir.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Tablo 4. 1959-2004 yılları arasında meydana gelen kaza ve felaketler (Özkılıç, 2007).

Yıl	Yer	Olay	Hasar
1959	Minamata, Japonya	Su yollarına cıva deşarj edilmesi	400 ölü, 2,000 yaralı
1973	Fort Wayne, A.B.D.	Demiryolu kazası ile vinil klorür dökülmesi.	4500 tahliye
1974	Flixborough, İngiltere.	Patlamada sikloheksan açığa çıkması	23 ölü, 104 yaralı, 3,000 tahliye
1976	Seveso, İtalya	Dioksin sızıntısı	193 yaralı, 730 tahliye
1978	Los Alfaquez, İspanya	Ulaşım kazasında propilen dökülmesi.	216 ölü, 200 yaralı
	Xilatopec, Meksika	Karayolu kazasında gaz tankeri patlaması.	100 ölü, 150 yaralı
	Manfredonia, İtalya	Fabrikadan amonyak sızıntısı	10,000 tahliye
1979	Threemile Adası, A.B.D.	Nükleer reaktör kazası	200000 tahliye
	Novosibirsk, Rusya	Kimya fabrikasında patlama	300 ölü
	Mississagua, Kanada	Demiryolu kazası ile klor ve bütanın çevreye yayılması.	200000 tahliye
1980	Summerville, A.B.D	Demiryolu kazası ile fosfortriklorür dökülmesi	300 yaralı, pek çok tahliye
	Tacoa, Venezüella	Petrol yangını ve patlaması	145 ölü, 1,000 tahliye
1982	Taft, A.B.D.	Patlamada kimyasallardan akrolein açığa çıkması	17,000 tahliye

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

1984	Sao Paulo, Brezilya	Petrol boru hattında patlama	508 ölü
	St. J.Ixhuatepec, Meksika	Gaz tankı patlaması	452 ölü, 4,248 yaralı, 300,000 tahliye
	Bhopal, Hindistan	Pestisit fabrikasından sızıntı siyan gazı	72,500 ölü, binlerce yaralı, 200,000 tahliye
1986	Çernobil, Rusya	Nükleer reaktör kazası	725 ölü, 300 yaralı, 90,000 tahliye, Avrupa ülkelerine yayılma
	Basel, İsviçre	Pestisit fabrikasında yangın	Ren nehrinde kirlilik
1987	Kotka, Finlandiya	Limanda monoklorobenzen dökülmesi	Deniz tabanı kirliliği
1991	Körfez Savaşı, Basra Körfezi	Petrol dökülmesi	Deniz kirliliği
1992	Alaska	Petrol dökülmesi	Deniz kirliliği
2000	Enschede, Hollanda	Havai fişek fabrikasında patlamada	21 kişi hayatını kaybetti. 800 kişi yaralandı ve 1 km ² çaplı alanda 5300 kişi patlamadan ve sonuçlarından etkilendi.
2000	Baia Mare, Romanya	Yüksek konsantrasyonda siyanür içeren atık havuzunun aşırı yağışlarla yıkılması sonucu arıtılmamış siyanür atık Tuna Nehri'ne karıştı.	Nehir kirliliği
2001	Toulouse	Gübre tesisi patlaması sonucu standart dışı amonyum nitrat yayılımı	Geniş alanda etkilenme

4. SONUÇ

Doğal afetlerle ilişkili tehlikeli madde salınımları önemli bir çevre ve insan sağlığı tehlikesi oluşturmaktadır. Geçmişte meydana gelen olaylar, bu olayların nedenleri ve potansiyel azaltma ve önleme stratejileri hakkında bazı bilgiler sağlamaktadır, ancak bu stratejileri geliştirmek için ek araştırmalara ihtiyaç vardır. Kapsamlı, sistematik çalışmalarla birleştirilmiş bölgesel veya yerel değerlendirmeler, acil durum müdahale yöneticilerine önleme ve hafifletme planlarını dayandıracakları en etkili verileri sağlayacaktır. Toplumlara doğru ve uygun bilgilerin sağlanması yoluyla, gelecekteki etkileri engellemek ve etkili müdahaleler sağlamak için afetlere hazır bulunmuşluk seviyeleri ve hasar önleme kapasiteleri artırılabilir.

Bunun haricinde afetlerde oluşacak çevre sağlığı sorunları (atıklar, hijyen, çevresel koşullar, sızıntılar vb) bir bütün olarak ele alınıp bölgelerin var olan riskleri de göz önüne alınarak Çevre ve Halk sağlığı için acil eylem planları hazırlanmalıdır. Karar vericiler, uygulayıcılar, sivil toplum kuruluşları ve akademisyenler dahil olmak üzere konu ile alakalı tüm grupların bu plana dahil olmaları sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

Altay, A., Aslanpay, E., Karabulut, Ş. (2016). Afet Yönetimi Perspektifinden Risk Algılaması Düzeyinin Belirlenmesine Yönelik Bir Araştırma: Dokuz Eylül Üniversitesi İİBF Öğrencileri Arasında Bir İnceleme. Z. Toprak Karaman & A. Altay (Ed.), Bütünleşik afet yönetimi kitabı içinde (s.305-325), İzmir: İlkem Yayınları.

Dereli, F., Yıldırım, B. (2023). Afetlerde Çevre Sağlığı. İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Dergisi, 8(2): 711-716.

Eren, Z., Ardali, Y. (2023). Afet Entegre Çevre Yönetim Stratejileri-Doğal Afetler Sonrası Çevre Sağlığı. OMUJEST, 3(2): 47-68.

Güler, Ü. A. (2018). Sürdürülebilir Afet Yönetiminde Atık Yönetimi. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 4(2), 236-246. <https://doi.org/10.21324/dacd.412380>.

Gürsel, E. (2018). İdarenin Doğal Afetler Neticesinde Meydana Gelen Zararlardan Sorumluluğu, R&S Research Studies Anatolia Journal, 1(2): 330-343.

Karaman, Z.T. (2016). Afet Yönetimine Giriş ve Türkiye’de Örgütlenme. Z. Toprak Karaman & A. Altay (Ed.), Bütünleşik afet yönetimi kitabı içinde (s.1-35), İzmir: İlkem Yayınları.

Knap, A. H., Rusyn, I. (2016). Environmental exposures due to natural disasters. Reviews on Environmental Health, 31(1), 89-92. <https://doi.org/10.1515/reveh-2016-0010>.

Özkılıç, Ö. (2007) İş Sağlığı, Güvenliği ve Çevresel Etki Risk Değerlendirmesi; MESS yayımları, İstanbul. 510 s.

Sangha, K. K., Russell-Smith, J., Evans, J., & Edwards, A. (2020). Methodological approaches and challenges to assess the environmental losses from natural disasters. International Journal of Disaster Risk Reduction, 49, 101619. <https://doi.org/10.1016/j.ijdr.2020.101619>.

Swinbanks D. (1997). Forest fires cause pollution crisis in Asia. Nature. 389(6649):321. doi: 10.1038/38573. PMID: 9311764.

Tez M. (2022). Afetlerde çevre sağlığı sorunları. Vehid S, editör. Afetlerde Güncel Bilgi ve Yaklaşımlar. 1. Baskı. Ankara: Türkiye Klinikleri; p.32-44.

Young, S., Balluz, L., Malilay, J. (2004). Natural and technologic hazardous material releases during and after natural disasters: A review. Science of The Total Environment, 322(1-3), 3-20. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00446-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00446-7).

URL-1 <https://www.emdat.be>

URL-2 <https://www.cdc.gov/healthywater/emergency/planning-training-response/index.html>

URL-3 https://ec.europa.eu/echo/files/evaluation/watsan2005/annex_files/PAHO/PAHO3%20-%20Emergencies%20and%20disasters%20in%20water%20and%20sewage%20systems%20-%20guidelines%20for%20effective%20response.pdf

URL-4 https://www.afad.gov.tr/kurumlar/afad.gov.tr/3907/xfiles/endustriyel_kazalar_son.pdf

URL-5 <https://tr.euronews.com/2021/09/01>

İZOSİTRAT DEHİDROGENAZ-1 İLE ÇEŞİTLİ SİNYAL İLETİM YOLAKLARINDA ROL ALAN BAZI ENZİMLERİN İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN ISOCITRATE DEHYDROGENASE-1 AND SOME ENZYMES INVOLVED IN VARIOUS SIGNAL TRANSMISSION PATHWAYS

Esra BULUT ATALAY¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Sivas, Türkiye.

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1615-0535>

İbrahim TOPÇU¹

¹ Öğrenci, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Sivas, Türkiye.

ÖZET

Mutasyona uğrayan sağlıklı hücreler, sürekli bölünme ve çoğalma gibi yeni özellikler kazanarak kanser hücrelerine dönüşür. Kanser hücreleri hayatta kalabilmek için birden fazla sinyal iletim yolağının aktivasyonunu yeniden düzenler. Karsinogeneze sebep olan genetik faktörlerden bir tanesi bazı metabolik enzimlerde gerçekleşen mutasyonlardır. İzositrat dehidrogenaz (IDH) bu enzimlerden bir tanesidir. IDH enzimi Trikarboksilik asit (TCA) döngüsünde izositratın α -Ketoglutarata (α -KG) dönüşümü reaksiyonunu katalizler. IDH 'ın 3 izoformu (IDH-1, IDH-2, IDH-3) bulunmaktadır. IDH-1 sitoplazmada oksidatif dekarboksilasyon reaksiyonunu katalizlemektedir. Çeşitli kanser türlerinde (glioblastoma, ganglioma, kolon kanseri gibi) IDH-1 geninin aşırı ifade edildiği ve bu genin susturulması sonucunda hücrelerin kansere has özelliklerin yavaşladığı görülmüştür. Ancak IDH-1 geni susturulduktan sonra sinyal iletim yolaklarında rol alan enzimlerin gen ifadelerinin nasıl değiştiği bilinmemektedir.

Sinyal iletim yolakları, hücrenin büyümesi ve çoğalması için ihtiyaç duyulan hücre metabolizmasını, motilitesini, hücre ölümleri ve sağkalımı gibi süreçleri düzenler. Fosfotidil-3-Kinaz (PI3K) yolağı hücre metabolizmayı ve proliferasyonunu düzenler. Transform edici büyüme faktörü beta (TGF- β) yolağı, hücrelerin büyümesi, çoğalması, farklılaşmasında rol oynayan bir sinyal iletim yolağıdır. Mitojen Aktif Protein Kinaz (MAPK) yolağının aktive olması hücre büyümesi, proliferasyonu ve hücre farklılaşması gibi hücre olayların düzenlenmesinde rol oynayan genlerin transkripsiyonuna neden olur. Wnt sinyal yolağı embriyonik gelişim, beyin gelişimi gibi çeşitli süreçlerde rol oynar. Janus Kinaz/Sinyal Transdüserleri ve Transkripsiyon Aktivatörleri (JAK/STAT) yolağı ise hücrenin bölünmesinden ölümüne kadar gerçekleşen birçok süreçte yer alır. Sinyal iletim yolakları karsinogenez sürecinde yeniden düzenlenir. Bu yolakların aktivasyonunun düzenlenmesi tümör oluşumunun yanı sıra anti-kanser tedavi direncinde de önemlidir.

Çalışmamızın amacı IDH-1 enzimi ile PI3K, TGF- β , MAPK, Wnt ve JAK/STAT yolaklarında bulunan enzimlerin ilişkilerinin kolon kanserinde incelenmesidir. Bu amaca ulaşmak için cBioportal for Cancer Genomics aracı kullanılmış ve yüksek, orta ve düşük korelasyon gösteren enzimler belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde IDH-1 ile yüksek korelasyona sahip enzimlerin MAPK yolağında olduğu bulunmuştur. Bu çalışma hedef yolağı belirlememizi sağlamıştır. İleride IDH-1 geni susturularak elde edilen kolon kanseri hücre modellerimizde MAPK yolağında bulunan enzimlerin gen ifade seviyelerinin belirlenmesi planlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: İzositrat Dehidrogenaz-1, kanser, sinyal yolağı, enzim.

GİRİŞ

Sağlıklı hücreler, çeşitli çevresel ve genetik faktörler nedeniyle mutasyona uğrayarak sınırsız bölünme, apoptozdan kaçma gibi yeni özellikler kazanarak kanser hücrelerine dönüşür. Kanser hücreleri hayatta kalabilmek için birden fazla hücrel sinyal iletim yolağının aktivasyonunu düzenler. Karsinogeneze sebep olan çeşitli genetik ve çevresel faktörler vardır (Hanahan ve Weinberg, 2011). Genetik faktörlerden bir tanesi bazı metabolik enzimlerde gerçekleşen mutasyonlardır. Bu enzimlerden bir tanesi, Trikarboksilik asit (TCA) döngüsünde bulunan izositrat dehidrogenaz (IDH) enzimidir (Atalay ve Kayalı, 2022).

Kanser, günümüzde en sık rastlanan hastalıklardan birisi olmasının yanı sıra dünyada ve ülkemizde ölüm nedenleri arasında ikinci sırada gelmektedir. 2020 yılında yaklaşık olarak 19 milyon yeni kanser vakası ve 10 milyon ölüm rapor edilmiştir (Ferlay ve ark, 2021). Kolon kanseri, dünya genelinde kanserden ölümlerin en yaygın üçüncü nedenidir (Xi ve Xu, 2021). Kolon kanseri, kolonun iç yüzeyindeki hücrelerin kontrolsüz bir biçimde büyümesi sonucunda polip adı verilen küçük hücre kümelerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kolon kanserinde en sık p53, HNPCC, neu, K-ras, nyc, APC ve DCC genlerinde mutasyon gözlenir (Schmitt ve Greten, 2021; Fearon, 1994). Bunlara ek olarak IDH gibi bazı metabolik enzimler de onkogen gibi davranarak karsinogenez sürecinde rol alır (Dang ve ark, 2009).

TCA döngüsü, oksidatif fosforilasyonun merkezinde bulunarak enerji üretiminde rol alır. Hücrelerin biyoenerjetik, biyosentetik ve redoks dengesi gereksinimlerini karşılayan TCA döngüsü hayati role sahiptir (Martinez-Reyes ve Chandel, 2020). IDH, izositratın α -Ketoglutarata (α -KG) dönüşümü reaksiyonunu katalizleyerek TCA döngüsünde bulunan 8 reaksiyondan birisini gerçekleştirir. Bu enzim ayrıca NAD(P)H üretiminde, glukoz, yağ asidi ve glutamin metabolizmasında rol almaktadır. IDH 'ın 3 izoformu (IDH-1, IDH-2, IDH-3) bulunmaktadır. IDH-1 sitoplazmada, IDH-2 ve IDH-3 ise mitokondride oksidatif dekarboksilasyon reaksiyonunu katalizlemektedir (Haselbeck ve McAlister-Henn, 1993). Çeşitli kanser türlerinde (glioblastoma, ganglioma, kolon gibi) IDH-1 geninin aşırı ifade edildiği ve bu genin susturulması sonucunda kanser hücrelerinin proliferasyonun yavaşlaması, tümör hacminin küçülmesi, invazyon ve migrasyon gibi kansere has özelliklerin yavaşladığı görülmüştür (Atalay ve ark, 2023; Biedermann ve ark, 2019; Li ve Trent, 2019). Elde edilen sonuçlar, IDH-1'in kanser çalışmalarında potansiyel bir terapötik hedef olabileceğini göstermektedir. Diğer yandan IDH-1 geni susturulduktan sonra sinyal iletim yollarında rol alan enzimlerin gen ifadelerinde nasıl değişiklikler olduğu bilinmemektedir.

Sinyal iletim yolları, hücrenin büyümesi ve çoğalması için ihtiyaç duyulan hücre metabolizmasını, motilitesini, hücre ölümleri ve sağkalımı gibi süreçleri düzenler. Kanser hücreleri sürekli çoğalmak ve hayatta kalmak için birden fazla yolağı yeniden düzenler (Liem ve ark., 2002). Karsinogenez sürecinde aktif kullanılan yollardan bazıları şunlardır:

Wnt sinyal yolağı: Embriyonik gelişim, beyin gelişimi gibi çeşitli süreçlerde rol oynar (Duchartre ve ark., 2016; Burotto ve ark., 2014). Bu yolak kök hücre biyolojisinde, doku ve organ yenilenmesinde ve homeostasinin düzenlenmesinde kritik bir öneme sahiptir. Wnt ligandının Frizzled (Fz) reseptörüne ve düşük yoğunluklu lipoprotein (LRP5/6) ko-reseptörüne bağlanmasıyla hücre içi sinyalizasyon başlar. Bu bağlanma glikojen sentaz kinaz (GSK-3) ve β -katenin yıkım kompleksini ayırır ve β -katenin stabilizasyonunu sağlar. Böylece β -katenin GSK-3 tarafından fosforillenmez ve çekirdeğe geçer. Burada TCF transkripsiyon faktörleri ile birleşir ve hücrel yanıtı oluşturur (Bovolenta ve ark, 2008; van Amerongen ve Nusse, 2009).

Mitojen aktif protein kinaz (MAPK) yolağı: Embriyogenezis, diferansiasyon, gen ifadesi ve hücre büyümesinin düzenlenmesinde rol oynadığı için bu sinyalin bozulması veya yeniden düzenlenmesi kontrolsüz hücre çoğalmasına neden olmaktadır. MAPK yolağı reseptör aracılı uyarının hücre içine iletiminden sorumlu bir kinaz kaskadı olarak çalışır (Platanias, 2003). Sinyalin iletimi G-proteinin aktifleştirilmesi ile başlar. Sinyal iletim kaskadı aktifleştikten sonra sırasıyla MAPKKK (MAP kinaz kinaz kinaz), MAPKK (MAP kinaz kinaz) ve MAPK (MAP kinaz) enzimleri aktive olur. MAPKKK enzimleri aktive olduktan sonra MAPKK enzimlerini fosforilleyerek o enzimleri aktifleştirir. Aktifleşen MAPKK enzimleri ise MAPK'lara aktive olmaları için fosfat ekler. Son adımda MAPK sitoplazmik

substratlarını ve/veya transkripsiyon faktörlerini fosforilleyerek aktive eder ve böylece hücrel yanıt oluşur (Kolch, 2000).

Fosfotidil-3-Kinaz (PI3K) yolağı: Hücre metabolizmasını, motilitesini, hücre ölümleri ve sağkalımı gibi süreçleri düzenler (Yang ve ark, 2019). Bu yolağın anormal derecede aktivasyon gerçekleştirilmesi kanser hücrelerinin direnç kazanmasına ve kanserin ilerlemesine sebep olur (Pazarbaşı ve ark, 2011). PI3K enzimi, hücre yüzeyindeki sinyal alıcılarından gelen uyarıları algılar ve fosfatidilinozitol 4,5-bifosfat (PIP2) enzimini fosfatlayarak aktif hale getirir. Böylece PIP2 enzimini PIP3'e dönüştürür. PIP3 aktif formu serin-treonin kinaz olan Akt'nin plekstrin homoloji (PH9) bölgesine bağlanır. Aktif Akt PH bölgesi ile diğer protein kinaz ile de bağlantı kurmuş olur. Ayrıca 3-fosfoinositide bağımlı protein kinaz 1 (PDK1) enzimi de Akt'yi fosforilleyerek onun aktivasyonunu sağlar (Hemmings ve Restuccia, 2012). Akt bağlayıcı proteinler (AKTIP) ise Akt proteininin farklı alanlarıyla etkileşime girerek aktivasyonunu dış sinyallerle sağlar (Du ve Tschlis, 2005). PPIP5K enzimi, PI3K sinyal iletiminde görev alarak fosfoinositid fosfatlarına (PIP) fosfat gruplarını ekler (Shears ve ark, 2017).

TGFβ yolağı: Hücrenin büyümesi, çoğalması, hücrel farklılaşmayı uyarma, doku gelişimi ve onarımında rol oynarlar (Tuncer ve ark., 2022). TGFβ TipI reseptörler, fosforile olan ve kendi kendini aktive eden bir serin/threonin kinazdır. Bu kinazların uyarılmasının ardından, hücre membranının iç yüzünde SARA proteinleri tarafından sunulan SMAD2 ve SMAD3 proteinleri fosforile olur. Fosforile SMAD'lar serbest hale geçer ve SMAD4 ile heterodimerize olur. Birlikte, birçok geni aktive veya inaktive ettikleri nukleusa transport edilirler (Schmierer ve ark, 2007; Pazarbaşı ve ark., 2011).

JAK-STAT yolağı: Hücre bölünmesi ve ölümü gibi süreçlerde etkilidir. Bu yolak hücre dışındaki sinyalleri hücre çekirdeğine ileterek transkripsiyon yoluyla genlerin aktivitelerini sağlar. Büyüme faktörleri Janus Kinaz (JAK) enzimlerinin aktivasyonuna yol açarak substrat proteinlerini fosforile ederler. Fosforile edilmiş JAK proteinleri sinyal iletimi için gerekli olan mekanizmanın ilk basamağını oluşturur ve hücre içindeki STAT proteinlerini aktive ederek onların fosforile olmasını ve birleşmelerini sağlarlar. Birleşmiş STAT proteinleri çekirdeğe giderek hücrel yanıtı oluştururlar (Imada ve ark, 2000). Memeli hücrelerinde yedi STAT proteini tanımlanmıştır. Bunlar; STAT1, STAT2, STAT3, STAT4, STAT5a, STAT5b ve STAT6 olarak adlandırılmaktadır (Bowman ve ark, 2000). STAT proteinlerinden farklı olarak GSKIP ve ANAPC13 gibi proteinler de bu yolakta rol alan proteinlerden bazılarıdır.

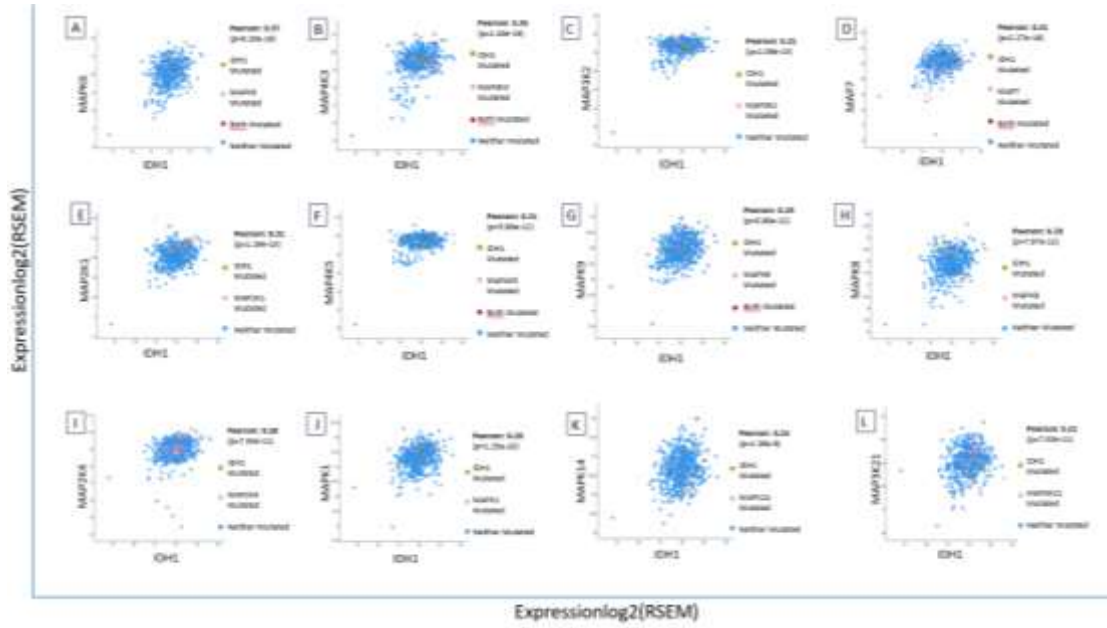
Literatüre bakıldığında IDH-1 enziminin PI3K, TGF-β, MAPK, Wnt ve JAK/STAT yolaklarında bulunan enzimlerin mRNA ifadelerini nasıl etkilediği bilinmemektedir. Çalışmamızda, kolon kanserinde IDH-1 geni ile PI3K, TGF-β, MAPK, Wnt ve JAK/STAT yolaklarında bulunan enzimlerin mRNA seviyeleri arasındaki ilişki biyoinformatik çalışmalar ile incelenmiştir.

YÖNTEM

IDH-1 enzimi PI3K, TGF-β, MAPK, Wnt ve JAK/STAT yolaklarında bulunan enzimlerin arasındaki korelasyon, cBioPortal for Cancer Genomics biyoinformatik aracının 'Co-expression' özelliği kullanılarak analiz edilmiştir (Cerami ve ark. 2012). Analiz sonucunda elde edilen korelasyon şekilleri her bir yolak için birleştirilmiş ve Şekil 1, Şekil2, Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5 elde edilmiştir. Pearson (p) değerleri 1-0,7 aralığında olursa güçlü pozitif, 0,7-0,3 aralığında olursa orta pozitif ve 0,3-0,0 aralığında olursa zayıf pozitif korelasyon olarak yorumlanmıştır. P değeri 0,0- -1.0 aralığında olursa negatif düşük korelasyon olarak yorumlanmıştır.

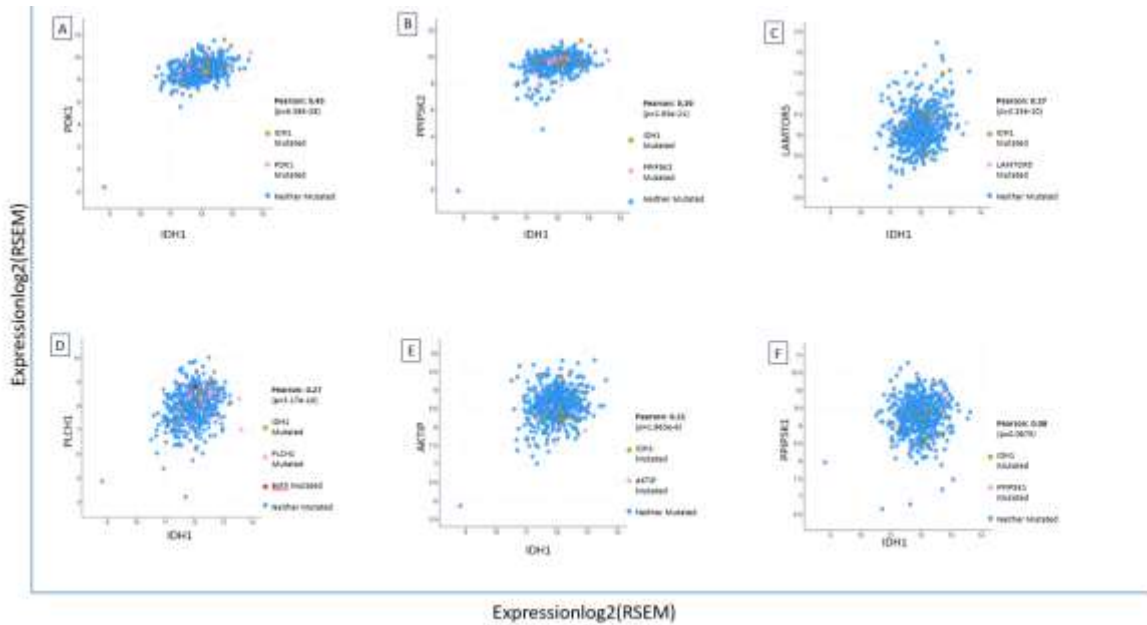
BULGULAR ve TARTIŞMA

cBioPortal programı ile yapılan analiz sonuçlarına göre IDH-1 enzimi ile MAPK yolağında bulunan MAPK6 (p=0.37), MAP4K3 (p=0.35), MAP3K2 (p=0.31), MAP7 (p=0.31), MAP2K1 (p=0.31), MAP4K5 (p=0.31) enzimleri pozitif orta korelasyon göstermektedir (Şekil 1). Bu yolakta bulunan MAPK9 (p=0.29), MAPK8 (p= 0.29), MAP2K4 (p=0.28), MAPK1 (p=0.28), MAPK14 (p=0.24) ve MAP3K21 (p=0.21) enzimlerinin IDH-1 enzimi ile pozitif düşük korelasyona sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1).



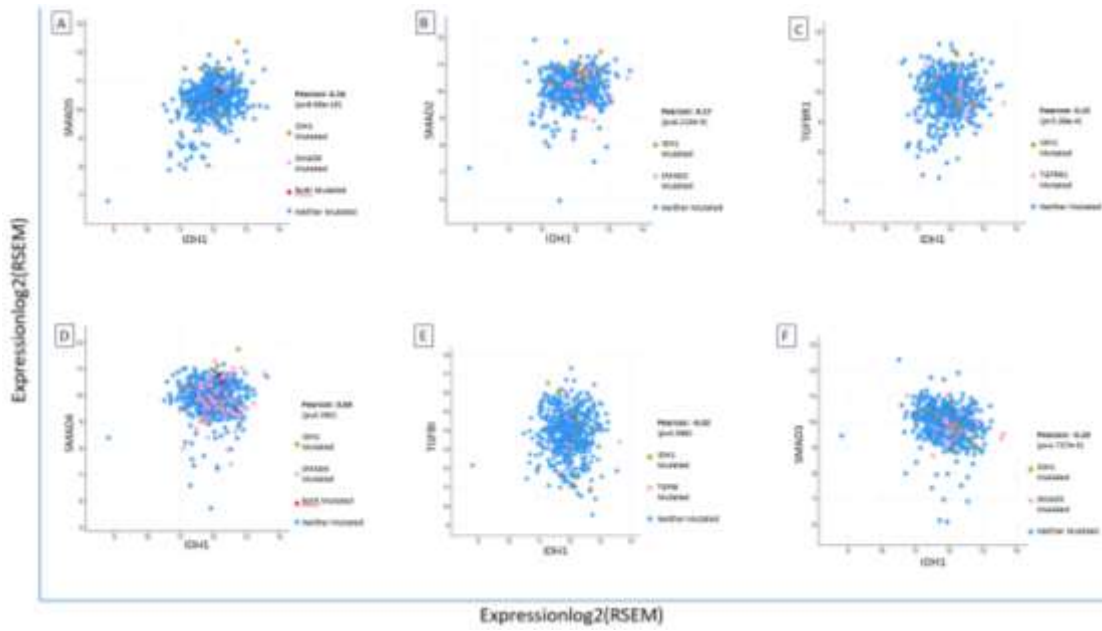
Şekil 1: IDH-1 enzimi ile MAPK6 (A), MAP4K3 (B), MAP3K2 (C), MAP7 (D), MAP2K1 (E), MAP4K5 (F), MAPK9 (G), MAPK8 (H), MAP2K4 (I), MAPK1 (J), MAPK14 (K) ve MAP3K21 (L) enzimlerinin Pearson (p) değerleri cBioPortal programı ile belirlenmiştir.

PI3K yolağında rol alan ve IDH-1 enzimi ile pozitif orta korelasyon gösteren enzimler sırasıyla PDK1 ($p=0.45$), PPIP5K2 ($p=0.39$) olarak bulunmuştur (Şekil 2). PI3K yolağında IDH-1 enzimi ile pozitif düşük korelasyon gösteren enzimler ise LAMTOR5 ($p=0.27$), PLCH1 ($p=0.27$), AKTIP ($p=0.21$) ve PPIP5K1 ($p=0.08$) olarak bulunmuştur (Şekil 2).



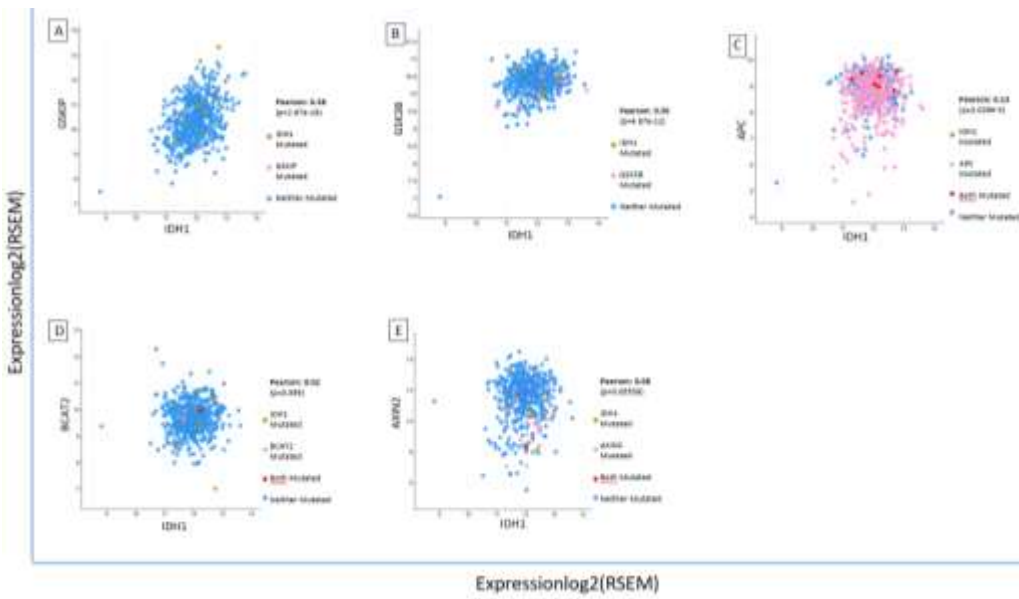
Şekil 2: IDH-1 enzimi ile PDK1 (A), PPIP5K2 (B), LAMTOR5 (C), PLCH1 (D), AKTIP (E), PPIP5K1 (F) enzimlerinin Pearson (p) değerleri cBioPortal programı ile belirlenmiştir.

TGF β yolağında ise sadece SMAD5 enzimi ($p=0.34$) IDH-1 ile pozitif orta korelasyon gösterirken, SMAD2 ($p=0.17$), TGFBR1 ($p=0.15$) ve SMAD4 ($p=0.04$) enzimleri IDH-1 enzimi ile pozitif düşük korelasyon göstermiştir (Şekil 3). TGF β yolağında bulunan TGFBI ($p=-0.02$) ve SMAD3 ($p=-0.19$) enzimleri ise IDH-1 enzimi ile negatif düşük korelasyon göstermiştir (Şekil 3).



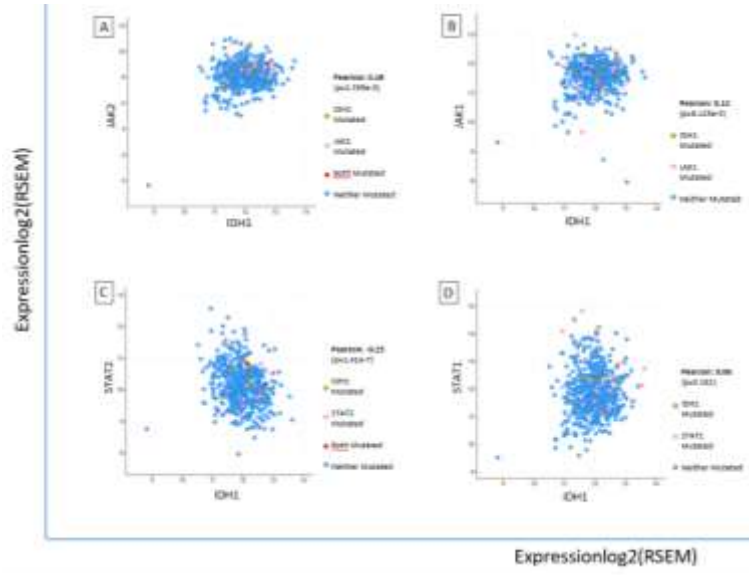
Şekil 3: IDH-1 enzimi ile SMAD5 (A), SMAD2 (B), TGFBR1 (C), SMAD4 (D), TGFBI (E), SMAD3 (F) enzimlerinin pearson (p) değerleri cBioPortal programı ile belirlenmiştir.

Wnt yolağında bulunan GSKIP (p=0.38) ve GSK3B (p= 0.30) enzimleri IDH-1 ile pozitif orta korelasyon gösterirken, APC (p=0.13), BCAT2 (p=0.02) ve AXIN2 (p=0.08) enzimleri IDH-1 enzimi ile pozitif düşük korelasyon göstermiştir (Şekil 4).



Şekil 4: IDH-1 enzimi ile GSKIP (A), GSK3B (B), APC (C), BCAT2 (D), AXIN2 (E) enzimlerinin pearson (p) değerleri cBioPortal programı ile belirlenmiştir.

JAK/STAT yolağında IDH-1 ile pozitif orta seviyede korelasyon gösteren enzim bulunmayıp, JAK2 (p=0.18), JAK1(p=0.12), STAT1 (p=0.06) enzimleri pozitif düşük, STAT2 (p=-0.23) enzimi ise IDH-1 enzimi ile negatif düşük korelasyon gösterdiği bulunmuştur (Şekil 5).



Şekil 5: IDH-1 enzimi ile JAK2 (A), JAK1 (B), STAT1 (C), STAT2 (D) enzimlerinin pearson (p) değerleri cBioPortal programı ile belirlenmiştir.

Sonuç olarak IDH-1 enzimi ile en fazla sayıda pozitif orta korelasyon gösteren enzimlerin MAPK yolağında bulunduğu görülmüştür. Diğer yandan IDH-1 enzimi ile pozitif orta korelasyona sahip enzimler arasında en yüksek p değerine sahip enzimin (PDK1) PI3K yolağında rol aldığı bulunmuştur. Negatif düşük korelasyon gösteren enzimlerin ise TGFB yolağında olduğu saptanmıştır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma IDH-1 enzimi ile en fazla sayıda pozitif orta korelasyon gösteren enzimlerin MAPK yolağında olduğunu bulmamızı ve hedef yolağı belirlememizi sağlamıştır. İleride IDH-1 geni susturularak elde edilen kolon kanseri hücre modellerimizde MAPK yolağında bulunan enzimlerin gen ifade seviyelerinin *in vitro* belirlenmesi planlanmaktadır. Böylece kolon kanserinin tedavisi için yeni terapötik yöntemlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Atalay, E. B., & Kayali, H. A. (2022). The Elevated D-2-Hydroxyglutarate Level Found As A Characteristic Metabolic Change Of Colon Cancer In Both In Vitro And In Vivo Models. *Biochemical And Biophysical Research Communications*, 627, 191-199.
2. Atalay, E. B., Senturk, S., & Kayali, H. A. (2023). Wild-Type IDH-1 Knockout Leads To G0/G1 Arrest, Impairs Cancer Cell Proliferation, Altering Glycolysis, And The Tca Cycle In Colon Cancer. *Biochemical Genetics*, 1-17.
3. Biedermann, J., Preussler, M., Conde, M., Peitzsch, M., Richter, S., Wiedemuth, R., ... & Klink, B. (2019). Mutant IDH-1 Differently Affects Redox State And Metabolism In Glial Cells Of Normal And Tumor Origin. *Cancers*, 11(12), 2028.
4. Bovolenta, P., Esteve, P., Ruiz, J. M., Cisneros, E., & Lopez-Rios, J. (2008). Beyond Wnt Inhibition: New Functions Of Secreted Frizzled-Related Proteins In Development And Disease. *Journal Of Cell Science*, 121(6), 737-746.
5. Bowman, T., Garcia, R., Turkson, J., & Jove, R. (2000). STATs in oncogenesis. *Oncogene*, 19(21), 2474-2488.
6. Burotto, M., Chiou, V. L., Lee, J. M., & Kohn, E. C. (2014). The Mapk Pathway Across Different Malignancies: A New Perspective. *Cancer*, 120(22), 3446-3456.
7. Cerami, E., Gao, J., Dogrusoz, U., Gross, B. E., Sumer, S. O., Aksoy, B. A., ... & Schultz, N. (2012). The cBio cancer genomics portal: an open platform for exploring multidimensional cancer genomics data. *Cancer discovery*, 2(5), 401-404.

8. Dang, L., White, D. W., Gross, S., Bennett, B. D., Bittinger, M. A., Driggers, E. M., ... & Su, S. M. (2009). Cancer-Associated IDH-1 Mutations Produce 2-Hydroxyglutarate. *Nature*, 462(7274), 739-744.
9. Du, K., & Tsichlis, P. N. (2005). Regulation of the Akt kinase by interacting proteins. *Oncogene*, 24(50), 7401-7409.
10. Duchartre, Y., Kim, Y. M., & Kahn, M. (2016). The Wnt Signaling Pathway In Cancer. *Critical Reviews In Oncology/Hematology*, 99, 141-149.
11. Fearon, E. R. (1994). Molecular Genetic Studies Of The Adenoma-Carcinoma Sequence. *Advances In Internal Medicine*, 39, 123-147.
12. Ferlay, J., Colombet, M., Soerjomataram, I., Parkin, D. M., Piñeros, M., Znaor, A., & Bray, F. (2021). Cancer Statistics For The Year 2020: An Overview. *International Journal Of Cancer*, 149(4), 778-789.
13. Hanahan, D., & Weinberg, R. A. (2011). Hallmarks Of Cancer: The Next Generation. *Cell*, 144(5), 646-674.
14. Haselbeck, R. J., & Mcalister-Henn, L. (1993). Function And Expression Of Yeast Mitochondrial Nad-And NADP-Specific Isocitrate Dehydrogenases. *Journal Of Biological Chemistry*, 268(16), 12116-12122.
15. Hemmings, B. A., & Restuccia, D. F. (2012). Pi3k-pkb/akt pathway. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 4(9), a011189.
16. Imada, K., & Leonard, W. J. (2000). The jak-STAT pathway. *Molecular immunology*, 37(1-2), 1-11.
17. Kolch, W. (2000). Meaningful Relationships: The Regulation Of The Ras/Raf/Mek/Erk Pathway By Protein Interactions. *Biochemical Journal*, 351(2), 289-305.
18. Li, L., Hu, X., & Trent, J. C. (2019). Depletion Of Mutant IDH-1 Impairs Chondrosarcoma Growth By Downregulating Integrins.
19. Liem, A. A., Chamberlain, M. P., Wolf, C. R., & Thompson, A. M. (2002). The Role Of Signal Transduction In Cancer Treatment And Drug Resistance. *European Journal Of Surgical Oncology (Ejso)*, 28(6), 679-684.
20. Martínez-Reyes, I., & Chandel, N. S. (2020). Mitochondrial Tca Cycle Metabolites Control Physiology And Disease. *Nature Communications*, 11(1), 102.
21. Pazarbaşı, A., Kasap, M., & Kasap, H. (2011). Kanser Yolakları. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 20(4), 187-229.
22. Plataniias, L. C. (2003). Map Kinase Signaling Pathways And Hematologic Malignancies. *Blood*, 101(12), 4667-4679.
23. Schmierer, B., & Hill, C. S. (2007). TGFβ-SMAD signal transduction: molecular specificity and functional flexibility. *Nature reviews Molecular cell biology*, 8(12), 970-982.
24. Schmitt, M., & Greten, F. R. (2021). The İnflammatory Pathogenesis Of Colorectal Cancer. *Nature Reviews Immunology*, 21(10), 653-667.
25. Shears, S. B., Baughman, B. M., Gu, C., Nair, V. S., & Wang, H. (2017). The significance of the 1-kinase/1-phosphatase activities of the PPIP5K family. *Advances in biological regulation*, 63, 98-106.
26. Tuncer, Z., & Kozacı, L. D. (2022). Büyüme Faktörleri, Reseptörleri ve Sinyal İletim Yolları. *KTO Karatay Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 3(2), 91-107.
27. Van Amerongen, R., & Nusse, R. (2009). Towards An İntegrated View Of Wnt Signaling İn Development. *Development*, 136(19), 3205-3214.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

28. Xi, Y., & Xu, P. (2021). Global Colorectal Cancer Burden In 2020 And Projections To 2040. *Translational Oncology*, 14(10), 101174.
29. Yang, J., Nie, J., Ma, X., Wei, Y., Peng, Y., & Wei, X. (2019). Targeting PI3K in cancer: mechanisms and advances in clinical trials. *Molecular cancer*, 18(1), 1-28.

ET VE ÜRÜNLERİNDE TERMAL OLMAYAN MUHAFAZA YÖNTEMLERİ: ATIMLI IŞIK UYGULAMALARI

NON-THERMAL PRESERVATION METHODS FOR MEAT AND PRODUCTS: PULSED LIGHT APPLICATIONS

Fidan KILIÇ¹

¹Yüksek Gıda Mühendisi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Sivas-Türkiye

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0000-7904-2569>

Özlem Pelin CAN²

²Prof. Dr, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Gıda Hijyeni ve Teknoloji B., Veterinerlik Besin/Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Abd, Sivas-Türkiye

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8769-4823>

ÖZET

Termal olmayan tekniklerin mikroorganizmaların inaktivasyonu üzerine etkileri mevcuttur. Ayrıca enerji tüketimi açısından büyük avantajları vardır. Et protein bakımından zengin ancak kolay bozulabilen gıdalar arasında yer almaktadır. Vurgulu elektrik alan, atımlı ışık ve ultrases teknolojisi gibi termal olmayan teknolojiler tek başına kullanılabilirliği gibi diğer teknolojilerle birlikte kullanılabilir. Atımlı ışık (PUV); ışık geniş bir spektrumda elektromanyetik dalga içeren ve yüksek UV ışık içeriğine sahip olan bir dekontaminasyon tekniğidir. PUV ışık lambası olarak inert gaz lambaları (özellikle ksenon) kullanılmaktadır. PUV ışık mekanizması, bir kapasitör içerisinde kısa sürelerde depolanan elektriğin, istenilen materyalin üzerine atımlar halinde bırakılmasını içerir. Bu serbest bırakma durumu (atım) saniyenin birkaç yüz milyonda biri sürede gerçekleşir. PUV ışık kısa işlem sürelerinde kullanıldığında ısı olmayan bir muhafaza yöntemidir ve bir çok mikroorganizma türü üzerinde etkilidir. Pastörizasyon gibi ısı işlemlerin gıda maddelerinde enzimatik olmayan esmerleşmeye, karbonhidrat ve vitamin parçalanmasına, renk, koku ve tat gibi duyuşal parametrelerde değişikliklere yol açması sebebiyle PUV ışık uygulaması ısı işlemlere alternatif bir yöntem olarak düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Et, Et Ürünleri, Atımlı Işık Uygulamaları

ABSTRACT

Non-thermal techniques are effective on the preservation of food quality (color, taste, taste and nutritional value) and the inactivation of enzymes that degrade quality and microorganisms that cause spoilage. In addition, it has great advantages in terms of energy consumption. Meat is among the foods rich in protein but perishable. Non-thermal technologies include technologies such as hover electric field, hover light, and ultrasound technology. These technologies can be used alone or in combination with other technologies. Pulsed light (PUV); It is a decontamination technique that contains a wide spectrum of electromagnetic waves and has a high UV light content. Inert gas lamps (especially xenon) are used as PUV light lamps. The PUV light mechanism involves the release of electricity stored in a capacitor for short periods of time on the desired material in pulses. This release (pulse) takes place in a few hundred millionths of a second. When PUV light is used in short processing times, it is a non-thermal preservation method and is effective on many types of microorganisms. PUV light application is considered as an alternative method to heat treatments, as heat treatments such as pasteurization lead to non-enzymatic browning of foodstuffs, carbohydrate and vitamin breakdown, and changes in sensory parameters such as color, smell and taste.

Keywords: Meat, Meat Products, Pulsed Light Applications

GİRİŞ

Gıda güvenliği ve muhafazasını sağlamak için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Geleneksel yöntemlerden biri olan ısı işlem, mikrobiyal inaktivasyon ve gıda güvenliğinin sağlanmasında sıklıkla kullanılan yöntemdir. Termal olmayan yöntemler arasında yer alan atımlı ışık, vurgulu elektrik alanı, manyetik alan, ışınlama ultraviyole ışık ve ohmik ısıtma gibi alternatif muhafaza teknikleri geliştirilmiştir. Bu muhafaza teknikleri arasında, gıda güvenliğini sağlayan, kaliteden ödün vermeyen, yüksek verimli, su tasarrufu sağlayan ve düşük maliyetli olan teknolojiler daha tercih edilir hale gelmiştir (Rao ve Reviews, 2018). Bu nedenle, gıda işlemede termal olmayan muhafaza teknikleri son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılıp geliştirilmektedir (Zhang vd., 2019). Termal olmayan muhafaza teknikleri tek başına veya diğer tekniklerle birlikte kombine kullanılabilir.

Termal olmayan teknikler, ısı işlem uygulamalarına göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bunlardan bazıları; enerjinin verimli kullanılması, daha düşük işlem sıcaklıkları, gıda kalitesinin rengi, lezzeti ve besin değeri gibi özelliklerinin korunması ve kaliteyi etkileyen enzimlerle bozulma etmeni olan mikroorganizmaların inaktivasyonudur (Syed vd., 2017). Gıda işleme sırasında özellikle patojen mikroorganizmaların inaktivasyonunda termal olmayan tekniklerden biri olan ultraviyole (UV) ışıkla işleme yöntemi son zamanlarda daha fazla tercih edilmektedir (Zhang vd., 2011). Atımlı ışığın gıda bileşenleri üzerindeki etkisi araştırılan çalışmalar çoğunlukla olumlu sonuçlar vermiştir. Araştırmacılar, atımlı ışık uygulanan gıdaların besin değeri ve kalite özelliklerinin daha iyi korunduğunu göstermiştir (Aguilo vd., 2014; Chung vd., 2008; Elmnasser vd., 2008).

Bu derlemede; termal olmayan muhafaza tekniklerinden; atımlı ışık (PUV) tekniğinin bazı patojen ve bozulma etmeni olan mikroorganizmalar üzerine etkisi, çeşitli et ve et ürünlerinde oluşturdukları etkileri hakkında bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

ATIMLI IŞIK

Yeni muhafaza tekniklerinden olan 'Atımlı ışık teknolojisi' 1930'lu yıllarda keşfedilmiştir. Bu konudaki ilk patent 1980'li yıllarda teknolojinin gelişmesiyle alınmıştır (Vargas vd., 2021). ABD'de "Gıda ve ilaç Dairesi" (Food Drug Administration) 1996 yılında atımlı ışık teknolojisini gıdalarda ticari olarak kullanılabilir bir yöntem olarak kabul edilmiştir (Oms-Oliu vd., 2010; Palmieri ve Cacace, 2005). FDA tarafından onaylanan atımlı ışık uygulaması, radyasyon kullanılan etkili bir sterilizasyon yöntemi olup, ürün içeriğine veya yüzeylerine zarar vermeden antimikrobiyal etki sağladığı ve mikroorganizmaların inaktive edildiği bir muhafaza yöntemidir (Rajkovic vd., 2010; Zhou vd., 2010). Atımlı UV (PUV) ışık, yüzeylerde dekontaminasyon sağlayan bir yöntemdir ve yüksek düzeyde UV-C ışığı içerir, mikrobiyal inaktivasyon oluşturması için 100-1100 nm dalga boyu aralığında kısa süreli, yoğun atımlar kullanılır (Oms-Oliu vd., 2010).

Atımlı ışık teknolojisi; gıdaların sterilizasyonu amacıyla geniş spektrumlu beyaz ışığın yüksek güçte çok kısa zamanlı atımlar şeklinde uygulanmasıdır. Bu yöntem, kızılötesi bölgeye yakın olan ultraviyole bölgede geniş spektrumlu dalga boylarının (200 nm ila 1 mm) kullanılmasını içerir (Açu vd., 2003; Señorans vd., 2003; Takeshita vd., 2003). Sterilize edilecek yüzey, 170 ila 2600 nm aralığında bir dalga boyu dağılımı kullanılarak yüzeyde yaklaşık 0,01 ila 50 J/cm² enerji yoğunluğuna sahip en az bir atımlı ışığa maruz bırakılır. Saniyede 1 ila 20 flaş uygulanmakta ve atım süresi 1 µs ile 0,1 s arasında değişmektedir (Açu vd., 2003; Karadağ vd., 2008; Yangılar ve Kabil, 2013).

Son yıllarda elde edilen bulgular; atımlı ışık teknolojisinin yüzeylerden ve sıvılardan vejetatif hücrelerin ve aynı zamanda sporların dekontaminasyonu için yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. (Heinrich vd., 2016; Nicorescu vd., 2014).

ATIMLI IŞIK TEKNİĞİNİN MİKROORGANİZMALARDA UYGULANMASI

Yeni muhafaza tekniklerinden biri olan atımlı ışık tekniği, çeşitli gıda ürünlerinde farklı patojenik ve bozulma etmeni olan mikroorganizmaları, kalite özellikleri üzerine en az etkisi olacak şekilde inaktive etmek için kullanılabilen ve gelişmekte olan bir tekniktir. Kısa zamanlı ve yüksek güçte ışık atımlarının, fototermal, fotokimyasal ve fotofiziksel mekanizmaların birlikte kullanılması yoluyla mikroorganizmaları inaktive hale getirecek kadar etkili olduğu gösterilmiştir. UV, bakterilerdeki nükleik asit ve proteinler gibi biyomoleküllerde bulunan karbon-karbon bağlarına etki edip, bu bağların

radasyonu absorbe etmelerine dayanmaktadır ve bu da DNA'da yapısal değişikliklere neden olmaktadır (John ve Ramaswamy, 2018).

Literatürde; içeceklerdeki mikrobiyal inaktivasyonun sağlanabildiği ve mikroorganizma sporlarında 6 log'dan fazla azalma tespit edilmiş olan atımlı ışık uygulaması ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (Elmnasser vd., 2007).

Yapılan bir çalışmada, *Staphylococcus aureus*'un atımlı ışık uygulanarak inaktive edilebildiğini belirlenmiştir. Araştırmacılar 5 saniye boyunca 5.6 J/cm² atımlı ışık uygulaması ile muamele edilmiş agarlarda *S. aureus*'un 7 ila 8 log cfu mL⁻¹ düzeyinde bir azalma görüldüğünü bildirmişlerdir (Krishnamurthy vd., 2004).

Wekhof ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise; atımlı ışığın küf üzerindeki etkisini araştırılmış ve *Aspergillus niger* sporlarını beş flaş, 1 J/cm² atımlı ışık uygulaması yapılarak 4.8 log düzeyinde inaktive ettiğini bildirilmiştir (Wekhof vd., 2001).

Go'mez-Lo'pez ve arkadaşları (2005b), her bir atım yedi J olacak şekilde elli atımla muamele edildiğinde, mikroorganizmalar agar yüzeyinde *Bacillus circulans* ve *Bacillus cereus*'ta sırasıyla 3.7 ve > 5.9 log azalma olduğu belirtmişlerdir (Gómez vd., 2005).

ATIMLI IŞIK TEKNİĞİNİN ET VE ÜRÜNLERİNDE KULLANIMI

Et ve et ürünleri zengin besin öğeleri içermesi ve yüksek sindirilebilirlik özelliğinden dolayı mikroorganizmaların gelişmesi ve çoğalması için uygun bir ortam sağlar. Et ürünleri; protein, mineral, omega-3 yağ asitleri, B12 vitamini, yüksek nem içeriği ve diğer gelişme faktörleri bakımından zengindir, bunun yanı sıra yüksek pH değerleri ve belirli miktarda fermente edilebilir karbonhidrat içermesinden dolayı uygun olmayan depolama koşullarında hızlıca bozulabilmektedir (Zhou vd., 2010). Isıl olmayan bir teknoloji olan atımlı ışık uygulaması, bozulmaya neden olan ve patojen olan mikroorganizmalara karşı et ve et ürünlerinin dekontaminasyonunda kullanılabilir (Heinrich vd., 2016).

Vega-Mercado ve diğerleri, atımlı ışığın et ürünlerinde yüksek yoğunluklu olarak uygulanmasının sadece mikroorganizma ve enzimlerin yıkınlanmasına değil aynı zamanda yağ ekstraksiyonunu da neden olduğu öne sürmüştür. Ayrıca bu teknolojinin et ürünlerindeki yağlar dışında enzimlerin ve diğer önemli metabolitlerin ekstraksiyonu için de kullanılabileceği belirtilmiştir (Vega vd., 1997).

Bir çalışmada, çiğ tavuk ve ambalajlanmasını, aynı zamanda çiğ tavuk ile ilgili yüzeylerin dekontaminasyonu etkinliği araştırılmıştır. Yüksek yoğunluklu atımlı ışık tekniğinin (3 Hz, maksimum 505 J/darbe ve 360 µs darbe süresi) ambalaj malzemelerine ve temas yüzeylerine aşılana *C. jejuni*, *E. coli* ve *S. Enteritidis*'in atımlı ışık uygulamasından (5 saniyelik yüksek yoğunluklu) sonra sırası ile 3.56, 4.69 ve 4.60 log₁₀ cfu/cm² 'lik azalma tespit edildiği rapor edilmiştir. Aşılana tavuk derisindeki düşüşler *C. jejuni*, *E. coli* ve *S. Enteritidis* için sırasıyla 1.22, 1.69 ve 1.27 log₁₀ cfu/g olurken, derisiz olan göğüs etindeki azalmalar ise 0.96, 1.13 ve 1.35 log₁₀ cfu/g düzeyinde olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma, yüksek yoğunluklu atımlı ışık tekniğinin ambalajlanmış çiğ tavuk için de dekontaminasyon yöntemi olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Haughton vd., 2011).

Rajkovic ve diğerleri tarafından yürütülen bir çalışmada vakumlu ve modifiye atmosferde paketlenerek dilimlenen fermente salam numuneleri, paketlenmeden önce atımlı ışık ile işleme muamele edilmiş ve dokuz hafta süresince soğutulmuş koşullarında muhafaza edilmiştir. kontrol numuneleri ve atımlı ışık uygulanmış fermente salam dilimleri, ilk gün ve 3, 6 ve 9 haftalık soğuk muhafazadan sonra lipid oksidasyonda meydana gelen değişiklikleri için incelenmiştir. Vakum altında saklanan kurutulmuş fermente salam numunelerinin atımlı ışık uygulamasından sonra, soğuk depolamanın ilk gününde, malondialdehit (MDA) konsantrasyonunda kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. Vakumda ve modifiye atmosferde saklanan salamdaki malondialdehit konsantrasyonu, her üç salam grubunda (kontrol, 3 J/cm² işlenmiş ve 15 J/cm² işlenmiş) soğuk depolama sırasında sürekli olarak bir artış tespit edilmiş ancak depolamanın ilk gününden sonra elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında yalnızca dokuz haftalık depolama sonrasında verilerin analizine göre anlamlı farklılıklar belirlenmiştir. Tüketime hazır kuru fermente salam numunelerinde en yüksek malondialdehit konsantrasyonu dokuz hafta boyunca depolamadan sonra bulunmuştur (Rajkovic vd., 2017).

Bir çalışmada, 2.4 J/cm² ve 24.2 J/cm² yoğunluğunda atımlı ışık uygulanmış tavuk örneklerinde *S. Typhimurium*'un 2 log KOB/g azaldığını belirtilmiştir (Keklik vd., 2010).

Nicorescu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, çiğ ve pişmiş domuz rostosu ile çiğ somon örneklerine uygulanan atımlı ışık tekniğinin, *Pseudomonas fluorescens* inaktivasyonunda sadece 1 log cfu/ azalma ile sonuçlandığını bulmuşlardır. Doğal olarak oluşan aerobik mikrobiyotanın inhibe edilmesinde ise yeterli seviyede etkisinin bulunduğu rapor edilmiştir. Çiğ ve pişmiş domuz rostosu aerobik florasına 10 J/cm² ve 30 J/cm² yoğunluğunda atımlı ışık uygulanmış ve bunun 1 ila 3.4 log KOB/g arasında azalmaya yol açarak domuz eti örneklerinde mikrobiyal güvenliğin sağladığını ve raf ömrünü uzattığını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, 30 J/cm² enerji yoğunluğu uygulamasının, çiğ somon örneklerinde aerobik florada yaklaşık olarak 0.8 log KOB/g kadar sınırlı bir azalmayla sonuçlandığını bildirmişlerdir. Özetle araştırmacılar, atımlı ışık tekniğinin aerobik flora ve aynı zamanda *P. fluorescens* inaktivasyonu için potansiyele sahip olduğu ama yüksek ürün kalitesi elde etmek ve tatmin edici bir dekontaminasyon için orta şiddette olan bir atımlı ışığın uygulanması gerektiğini sonucuna varmışlardır (Nicorescu vd., 2014).

Ganan ve arkadaşları 2013 yılında yaptığı bir çalışmada; atımlı ışık tekniğini kullanarak fileto ve sosis gibi kürlenmiş et ürünlerinin yüzeyinde *Listeria monocytogenes* ve *Salmonella*'nın en fazla 1.5–1.8 log KOB/g azaldığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, atımlı ışık uygulamasının kurutulmuş ve işlenmiş et ürünlerinin güvenliğini arttıracak termal olmayan bir teknoloji olduğunu vurgulamışlardır (Ganan vd., 2013).

Atımlı Uv ışık uygulamasının salam yüzeyindeki mikrobiyal inaktivasyon etkinliği ve salamın kalitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Dilimlenmiş salamlara kuvars camdan üç farklı mesafede (5-8-13cm olacak şekilde) ve üç farklı sürede (15-30-60s olacak şekilde) Atımlı UV ışık uygulaması yapılmıştır. Çalışmanın sonuçları, atımlı UV ışık tekniğinin salam yüzeyinde *Listeria monocytogenes*'in etkisiz hale getirilmesinde termal ve kimyasal yöntemlere bir alternatif olarak etkin bir teknik olarak gösterilmiştir. Kuvars lambaya uzaklık azaldıkça, ışınlama süresi ve toplam enerji dozu arttıkça *Listeria monocytogenes*'in inaktivasyonunun arttığı tespit edilmiştir. En yüksek inaktivasyon 5cm 60 saniye boyunca atımlı UV ışık işlemi uygulaması sonrası elde edildiği rapor edilmiştir (Hastaoğlu vd., 2020).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Gıdaların muhafazası ve işlenmesi amacıyla ısıl işleme alternatif olarak geliştirilen yeni teknolojilerden termal olmayan muhafaza teknikleri ile daha yüksek kalitede, daha sağlıklı, lezzetli ve besin değeri yüksek ve daha iyi korunmuş gıda ürünleri elde edilebilmektedir. Uzun yıllardır yapılan çalışmalar neticesinde son yıllarda atımlı ışık, vurgulu elektrik alan, ultrases ve ozmotik kurutma gibi gıda sanayinde uygulama alanı bulmaya başlamıştır. Tüketiciler; besinsel ve duyuşsal özelliklerinde minimum değişiklikler meydana gelmiş, yüksek kaliteli işlenmiş ürünler talep etmektedirler. Bu nedenle; et ve et ürünlerine uygulanan ısıl olmayan yöntemler arasında atımlı ışık teknolojisinin; ambalajlanmış son ürüne uygulanabilir olması, toksik kalıntı bırakmaması ve ışınlamaya karşı mikroorganizmanın direnç geliştirememesi nedeniyle tüketicilerin beklentilerini karşılayacağı düşünülmektedir. Yapılan literatür taraması sonucu atımlı ışık tekniğinin daha çok mikrobiyal dekontaminasyon üzerinde durulduğu görülmüştür ve atımlı ışık uygulamasının et ve et ürünlerinde mikrobiyal inaktivasyon sağladığı, ürünlerin duyuşsal kalitesinde çok fazla değişiklik oluşturmadığı ve ürünlerin raf ömürlerini arttırdığı için termal yöntemlere kıyasla alternatif bir potansiyele sahip olduğu ve daha fazla çalışma yapılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Açu, M., Yerlikaya, O., & Kınık, Ö. (2014). Gıdalarda ısıl olmayan yeni teknikler ve mikroorganizmalar üzerine etkileri. *Gıda ve Yem*, 23.

Aguilo-Aguayo, I., Oms-Oliu, G., Martin-Belloso, O., & Soliva-Fortuny, R. (2014). Impact of pulsed light treatments on quality characteristics and oxidative stability of fresh-cut avocado. *LWT-Food Science and Technology*, 59(1), 320-326.

Chung, S. Y., Yang, W., & Krishnamurthy, K. (2008). Effects of pulsed UV-light on peanut allergens in extracts and liquid peanut butter. *Journal of Food Science*, 73(5), C400-C404.

- Elmnasser, N., Dalgalarondo, M., Orange, N., Bakhrouf, A., Haertlé, T., Federighi, M., & Chobert, J. M. (2008). Effect of pulsed-light treatment on milk proteins and lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(6), 1984-1991.
- Elmnasser, N., Guillou, S., Leroi, F., Orange, N., Bakhrouf, A., & Federighi, M. (2007). Pulsed-light system as a novel food decontamination technology: a review. *Canadian Journal of Microbiology*, 53(7), 813-821.
- Ganan, M., Hierro, E., Hospital, X. F., Barroso, E., & Fernández, M. (2013). Use of pulsed light to increase the safety of ready-to-eat cured meat products. *Food Control*, 32(2), 512-517.
- Gómez-López, V. M., Devlieghere, F., Bonduelle, V., & Debevere, J. (2005). Factors affecting the inactivation of micro-organisms by intense light pulses. *Journal of Applied Microbiology*, 99(3), 460-470.
- Hastaoğlu, E., Can, Ö. P., & Özmen, A. S. (2020). Investigation of Pulsed UV Light Effects on Turkey Salami. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 8(12), 2756-2763.
- Haughton, P. N., Lyng, J. G., Morgan, D. J., Cronin, D. A., Fanning, S., & Whyte, P. (2011). Efficacy of high-intensity pulsed light for the microbiological decontamination of chicken, associated packaging, and contact surfaces. *Foodborne Pathogens and Disease*, 8(1), 109-117.
- Heinrich, V., Zunabovic, M., Varzakas, T., Bergmair, J., & Kneifel, W. (2016). Pulsed light treatment of different food types with a special focus on meat: a critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(4), 591-613.
- John, D., & Ramaswamy, H. S. (2018). Pulsed light technology to enhance food safety and quality: a mini-review. 23, 70-79
- Karadağ, A., Ömeroğlu, P. Y., & Saner, S. (2008). Gıda muhafazasında yeni teknolojilerin kullanımı. *Gıda Güvenliği Derg*, 2(1), 50-55.
- Keklik, N. M., Demirci, A., & Puri, V. M. (2010). Decontamination of unpackaged and vacuum-packaged boneless chicken breast with pulsed ultraviolet light. *Poultry Science*, 89(3), 570-581.
- Krishnamurthy, K., Demirci, A. L. I., & Irudayaraj, J. (2004). Inactivation of *Staphylococcus aureus* by pulsed UV-light sterilization. *Journal of Food Protection*, 67(5), 1027-1030.
- Nicorescu, I., Nguyen, B., Chevalier, S., & Orange, N. (2014). Effects of pulsed light on the organoleptic properties and shelf-life extension of pork and salmon. *Food control*, 44, 138-145.
- Oms-Oliu, G., Aguiló-Aguayo, I., Martín-Belloso, O., & Soliva-Fortuny, R. (2010). Effects of pulsed light treatments on quality and antioxidant properties of fresh-cut mushrooms (*Agaricus bisporus*). *Postharvest Biology and Technology*, 56(3), 216-222.
- Oms-Oliu, G., Martín-Belloso, O., & Soliva-Fortuny, R. (2010). Pulsed light treatments for food preservation. A review. *Food and Bioprocess Technology*, 3, 13-23.
- Palmieri, L., & Cacace, D. (2005). High intensity pulsed light technology. In *Emerging technologies for food processing* (pp. 279-306). Academic Press.
- Rajkovic, A., Smigic, N., & Devlieghere, F. (2010). Contemporary strategies in combating microbial contamination in food chain. *International Journal of Food Microbiology*, 141, S29-S42.
- Rajkovic, A., Tomasevic, I., De Meulenaer, B., & Devlieghere, F. (2017). The effect of pulsed UV light on *Escherichia coli* O157: H7, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* Typhimurium, *Staphylococcus aureus* and staphylococcal enterotoxin A on sliced fermented salami and its chemical quality. *Food Control*, 73, 829-837.
- Rao, N. (2018). Study of the demand supply gap in the production of agricultural products and agro processing industry and foresee the emerging technology from investment point of view. *International Journal of Research and Analytical Reviews*, 5(3), 1475-1484.

- Señorans, F. J., Ibáñez, E., & Cifuentes, A. (2003). New trends in food processing. Critical reviews in food science and nutrition, 43(5), 507-526.
- Syed, Q. A., Ishaq, A., Rahman, U. U., Aslam, S., & Shukat, R. (2017). Pulsed electric field technology in food preservation: a review. Journal of Nutritional Health & Food Engineering, 6(6), 168-172.
- Takeshita, K., Shibato, J., Sameshima, T., Fukunaga, S., Isobe, S., Arihara, K., & Itoh, M. (2003). Damage of yeast cells induced by pulsed light irradiation. International Journal of Food Microbiology, 85(1-2), 151-158.
- Vargas-Ramella, M., Pateiro, M., Gavahian, M., Franco, D., Zhang, W., Khaneghah, A. M., ... & Lorenzo, J. M. (2021). Impact of pulsed light processing technology on phenolic compounds of fruits and vegetables. Trends in Food Science & Technology, 115, 1-11.
- Vega-Mercado, H., Martin-Belloso, O., Qin, B. L., Chang, F. J., Góngora-Nieto, M. M., Barbosa-Cánovas, G. V., & Swanson, B. G. (1997). Non-thermal food preservation: pulsed electric fields. Trends in Food Science & Technology, 8(5), 151-157.
- Wekhof, A., Trompeter, F. J., & Franken, O. (2001). Pulsed UV disintegration (PUVD): a new sterilisation mechanism for packaging and broad medical-hospital applications. In The First International Conference on Ultraviolet Technologies (pp. 1-15).
- Yangılar, F., & Kabil, E. (2013). Süt ve Süt Ürünlerinde Bazı Isıl Olmayan Mikrobiyal İnaktivasyon Yöntemleri. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 27(1), 97-108.
- Zhang, H. Q., Barbosa-Cánovas, G. V., Balasubramaniam, V. B., Dunne, C. P., Farkas, D. F., & Yuan, J. T. (Eds.). (2011). Nonthermal Processing Technologies For Food.
- Zhang, Z. H., Wang, L. H., Zeng, X. A., Han, Z., & Brennan, C. S. (2019). Non-thermal technologies and its current and future application in the food industry: a review. International Journal of Food Science & Technology, 54(1), 1-13.
- Zhou, G. H., Xu, X. L., & Liu, Y. (2010). Preservation technologies for fresh meat—A review. Meat Science, 86(1), 119-128.

EVALUATION OF NITRATE REMOVAL HEAVY METAL POLLUTANTS REMOVAL RATE FROM ZARJOUR RIVER (IRAN) USING A WETLAND HYBRID SYSTEM

Maryam Varavipou

Assoc. Prof., Dept. of Water Engineering, Faculty of Agricultural Technology (Aburayhan), University of Tehran, Tehran, Iran

ABSTRACT

With the influx of agricultural, industrial, and hospital pollutants into surface and groundwater, human health and other living organisms are facing a serious threat. Phosphate and hazardous heavy metals are poured into it. Artificial wetlands are one of the low-cost, environmentally friendly wastewater treatment methods that have received a lot of attention recently. In this study, the use of artificial wetlands in sequential or hybrid ways using three different plant species of straw, lemna, and vetiver for nitrate removal was tested. In this study, two treatments with differences in plant arrangement with two replications and one control treatment without plants were considered. The sampling time was 7 days, and the research was conducted in two seasons, autumn and summer. The results of 13 irrigation periods and nitrate changes showed that the average percentage of nitrate reduction by two plant treatments was 73% and 68%, respectively, and for the control treatment, it was 35%. Also, the amount of nitrate reduction in the effluent was directly related to temperature changes and the growth status of plants. The results show that the use of hybrid wetlands can have a good removal efficiency for pollutants compared to their individual use, but the difference in plant arrangement in wetlands, although statistically significant at a probability level of 1%, had little effect on the nitrate removal process.

Keywords: Pollution, Wastewater, Hybrid wetland, Removal efficiency, Plant species

1. Introduction

Over the past decades, with the ever-increasing human activities and population around the world, the production of wastewater containing various hazardous substances such as heavy metals and organic compounds has increased (Schweitzer and Noblet 2018). Since 1950, more than 140,000 types of new chemicals and pesticides have been synthesized, of which more than 5,000 products have been widely distributed in large quantities in the environment, endangering the global community (Landrigan, Fuller et al. 2018). Heavy metals are a major concern because they are highly toxic and non-degradable and potentially accumulate in the environment (Vardhan, Kumar et al. 2019). Nitrogenous compounds are also introduced into water sources through various ways such as the discharge and disposal of sewage, urban waste and animal excrement and excessive use of nitrogenous chemical fertilizers in the agricultural sector (Hammer 1986). Industrial wastewater treatment systems, despite their advantages, have a high initial and additional cost and require expert staff for operation, so using the capacities of natural systems such as natural and artificial wetlands is one of the least expensive ways. purification and removal of pollutants, especially nitrate pollutants from water sources (Landrigan, Fuller et al. 2018). In recent years, artificial wetlands have become increasingly common as a treatment system to remove pollutants in urban wastewater that are highly harmful to aquatic ecosystems (Walaszek, Lenormand et al. 2017). The process of nitrification and denitrification is the mechanism The main nitrogen cycle in most artificial wetlands is that during these processes, ammonia is converted into nitrate oxide by nitrifier microorganisms in the aerobic zone, and nitrate is converted into nitrogen gas in anaerobic and anoxic zones by denitrifier bacteria (Landrigan, Fuller et al. 2018). The use of natural wastewater treatment methods, including artificial wetlands, is one of the methods of water and wastewater recycling, especially in tropical regions, and it is one of them with various goals of treating point and non-point wastewater and also with the aim of development. Appropriate ecological perspectives are used (Moazed et al, 2008).

Traditional artificial wetlands are one of the purification processes in natural wetlands, which are designed and built in an engineered way to use natural processes involved with wetland soils and plants and microbial communities attached to them to help purify wastewater. Also, all the processes performed in this type of wetlands are controlled (Vymazal 2011). Artificial wetlands with vertical flow are composed of a flat and level surface on top of which there is a bed and vegetation, and the wastewater is fed from above and gradually penetrates downwards through the bed until it is discharged by means of Collect the drainage network located on the floor. Artificial wetlands with vertical flow can be fed permanently or intermittently. The outflow of sewage through the drainage network located in the floor creates a free space in the floor that can be filled with air. The quick feeding of the bed from the sewage causes air to be trapped and the proper transfer of oxygen, and as a result, increases the ability of nitrification. The release of oxygen from the air due to the intermittent feeding of the system plays a more effective role in oxygenating the filter bed compared to the transfer of oxygen through vegetation (Landrigan, Fuller et al. 2018). In a study, the removal of nitrate and phosphate from urban wastewater was evaluated using aquatic plants of reeds and reeds, the results of the experiments showed that in the canals containing reeds and reeds, the removal rate of nutrients was higher than the control (Salehzade et al. et al., 2017). In another study, it was found that the combined application of three types of blue lentil plants such as *I. minor*, *Landolt Punctate* and *Spirodela polyrhiza* is more effective in filtering nitrate and phosphate from wastewater than a single application of *Lemna* (Zhao, Moates et al. 2014). Also, in a study, it was found that the removal percentage of vetiver plant in artificial wetlands for nitrate, BOD₅, and COD is 44, 65, and 84%, respectively, while the removal for reed plant was equal to 7.75, 50, and 72%, and the reason for this removal for the vetiver plant, the depth of the roots of the vetiver plant was greater than that of the reed plant (Barakati et al, 2011).

In this research, an artificial wetland system with vertical flow and a combination of different plants that are physiologically different from each other has been used sequentially or sequentially to create a system that is much stronger than individual systems and the effect of each from plants in the process of nitrate removal from wastewater. The wastewater used was from the Zarjoub River of Rasht city, which is one of the most polluted rivers in the country due to the direct flow of industrial, urban and hospital wastewater, and due to the threats caused by these pollutions to human health and other organisms in this region, and the research aimed It was necessary to improve these conditions with a low-cost and relatively new method.

2. Material and Methods

2.1. The location of the project

This research was conducted in the Faculty of Agriculture of Guilan University, located at km 5 of Rasht-Qazvin highway.

2.2. Preparation of hybrid artificial wetland bed

The system used in this study was a hybrid sequential wetland system with vertical flow. In order to choose the type and dimensions of suitable reservoirs for the construction of artificial wetlands, according to the studies conducted and also taking into account the physiological characteristics of plants (volume and type of roots) and the sufficient strength of these reservoirs against cold and frost and possible shocks of the reservoirs. Plastic cylinders with a height of 50 cm and a volume of 60 liters were selected and prepared.

In order to connect the tanks to each other in order to transfer water, according to the choice of vertical flow, it was necessary to choose the inlet at the top and the outlet at the bottom of each tank. For this purpose, holes with a diameter of 0.5 cm were created at the top and bottom of the tanks, which were well sealed using pneumatic parts and nuts and washers. Also, a metal strainer and aquarium adhesive were used in the outlet of each tank, considering the problem of clogging the outlets with soil particles. To transfer water from each tank to another, transparent plastic pipes with acceptable flexibility and a diameter of one centimeter were used. After installing the parts, water was poured into each of the tanks for the sealing test, and their sealing was checked to fix any leaks. The soil required for the reservoirs was selected and prepared from the soil next to the drain of the Faculty of Agriculture, which was a loam-clay texture, according to the purpose of the project. After transferring the soil to the design site, first the soil was spread on the ground and pounded to get out of the lumpy state. Before filling the tanks,

the bottom of each tank was filled with sand passed through a 16 sieve to a height of 5 cm to facilitate the flow of water to the outlet and prevent it from clogging, and then soil was pounded on top of this layer of sand to a height of 30 cm. was spilled.

To create a hydraulic gradient and move water between the tanks, platforms were used that provided the required height difference, cement blocks and some thick timbers were used to build the platforms (Figure 1). The difference in the height of the tanks was chosen in such a way that the outlet of each tank is opposite the inlet of the next tank to facilitate the flow of water.



Fig.1. Planting plants inside wetlands and placing wetlands on platforms

2.3. Cultivation of plants in the hybrid artificial wetland bed

In this research, two plants emerging from the water, one with a spreading root system (vetiver) and the other with a tuberous root system (reed) and a floating plant (lamena) were used in wetlands. After preparing the plants, five reed plants were planted in each tank separately for each vetiver plant. The Lemna plant, which was a floating plant, was spread on the water so that it covers one third of the surface of the tank and has the potential to grow. In this design, two treatments were used, with differences in the arrangement of plants and with two repetitions. In the first treatment, the plants in the artificial wetland system were placed in the order of reed plant in the first wetland, Lemna plant in the second wetland, and vetiver plant in the third wetland, and in the second treatment, vetiver plant in the first wetland, Lemna plant in the second wetland, and reed plant in the third wetland. were planted Each of these treatments was done in the same way with two repetitions. Also, a control treatment without plants was used to investigate the effect of plants on the removal of pollutants, and with the addition of this number of wetlands, the total number of wetlands was 15 (Figure 2).

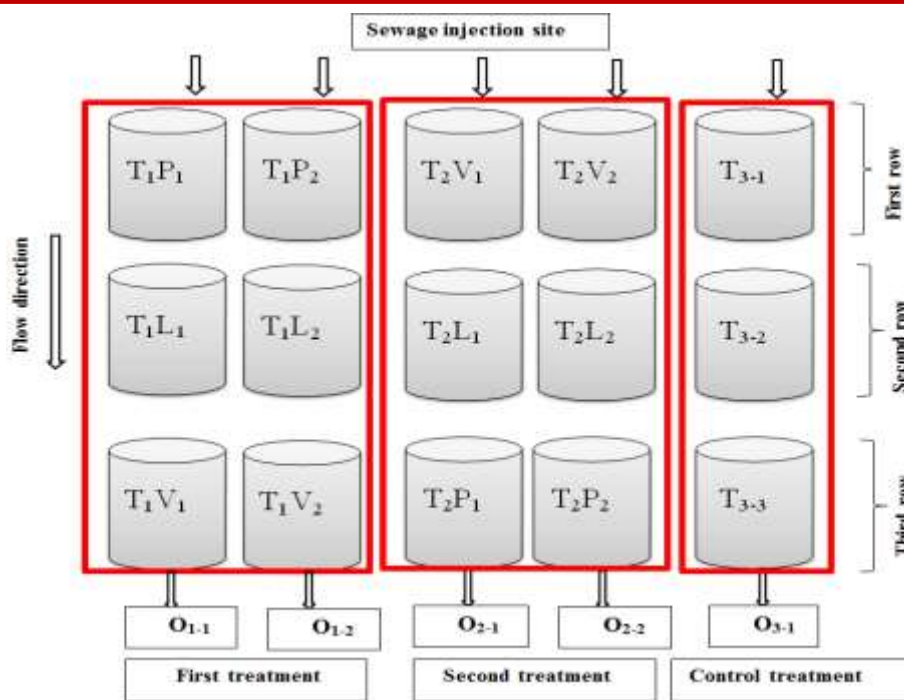


Fig.2. Schematic of implemented wetlands system (Ti: treatment, Pr: wetlands with reed plants, Lr: wetlands with Lemna plants, Vr: wetlands with vetiver plants, Oi-r output, treatment number 1, 2 and 3, r repetition number 1, 2 and 3)

2.4. Irrigation and sampling of artificial wetlands

The wastewater required for this research was collected manually from the Zarjoub river and from one of its most polluted places (the Labab Bridge in Rasht) and transferred to the test site. In this research, 6 sampling periods were conducted in autumn and 7 sampling periods in spring and summer to investigate the effect of temperature and plant growth on nitrate removal. The first irrigation with wastewater was done in the fall on 06/08/2018 in the autumn season, and the first irrigation was done in the spring on 03/22/2019. Sampling was done every 7 days (hydraulic retention time 7 days) and the wetlands of the first row were re-irrigated each time. Sampling was done using 250 ml sampling bottles at the outlet of the tanks. After preparing the samples, the name of the treatment and the date of sampling were written on each one, and the samples were quickly transferred to the water quality laboratory of the Faculty of Agriculture of Guilan University. Because the samples had suspended solids, they were first measured with a filter paper and then using the brucine sulfanilic acid method using a LANGE model DR 3900 spectrophotometer.

2.5. Statistical analyses

To calculate the reduction percentage and draw graphs using Excel 2010 software, the average of the measured values was taken for two repetitions and all calculations were done based on the measured average. Formula (1) was used to calculate the reduction percentage of the desired parameters. In this formula, Cin: input concentration, Cout: output concentration and RE: removal efficiency (reduction percentage). The measured data were statistically analyzed using SAS 9.1 software.

$$RE = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Nitrate changes in the first treatment

In the first treatment of artificial wetlands, the arrangement of wetland plants was reed, vetiver, and lemna. Figure (3) shows the initial nitrate values and its reduced values by each of the artificial wetlands during 13 sampling periods in the first treatment. According to the shape of the amount of nitrate in the

input effluent, it was fluctuating between 4.5 and 15 mg/liter, which is due to the multi-stage preparation of the effluent from the river and the amount of nitrate is not the same during these stages, and for this reason, in each Irrigation A sample is taken from the inlet to measure the parameters. According to Figure (3), in the periods when the initial amount of nitrate is high, its outputs are at a higher level than other periods, and in periods such as periods 5 and 11, where the amount of nitrate input is at a lower level than other periods, the output values They are also at a lower level. Figure (3) shows the average concentration of nitrate output from reed, lemna and vetiver wetlands for all 13 periods. As mentioned earlier, the sampling periods were carried out in two periods: autumn and early summer. So that 6 courses were completed in the fall season and 7 courses in the summer season. According to this figure, in the summer season compared to the first stage that was done in the autumn season, there was a greater distance between the input values and the output values from the wetlands with reed plants, which can be due to the higher concentration of nitrate at the beginning of this cycle and the much easier access of the plant to nitrate. in the first wetland compared to the following wetlands. Figure (4) shows the overall reduction percentage of nitrate removal by successive artificial wetlands including all three reed, lemna and vetiver plants during 13 irrigation periods. According to this figure, the percentage of nitrate removal decreased significantly in the first stage and increased in the second stage, i.e. the sixth period onwards, which shows the high effect of temperature and the growth of wetland plants in removing nitrate.

Figure (5) shows the temperature changes during the research period in two stages of sampling. According to the obtained results and the comparison of the percentage of nitrate removal in each period, it can be stated that the increase in temperature changes is effective on the percentage of nitrate removal, because with the increase in temperature, and as a result, the growth and development of plants, the absorption of nitrate from the wastewater intensifies.

The effect of temperature on nitrogen removal in a hybrid artificial wetland system (horizontal and vertical) in a study conducted in northern Italy using reed plants showed similar results (Mietto, Politeo et al. 2015). Nitrate absorption processes in the wetland include Plant absorption, microbial absorption, and absorption by porous substrate are the ones that remove nitrate from wastewater. Also, one of the other effective factors in nitrate removal are chemical reactions, among which denitrification is very important. In artificial wetlands, two conditions, aerobic and anaerobic, occur. When aerobic conditions prevail, nitrification occurs and ammonium turns into nitrite and then into nitrate. In anaerobic conditions, the photoreaction occurs as a result of the denitrification process, nitrate turns into ammonium (Senzia, Mashauri et al. 2003). Microbial activities related to nitrification and denitrification can be significantly reduced in water temperatures below 15 or above 30 degrees Celsius (Kusch, Wiessner et al. 2003). According to figure (9), it can be stated that the nitrate removal efficiency in the first treatment was almost equal for all three plants, but the role of lemna and vetiver plants was slightly higher. According to the obtained results, the percentage of nitrate removal in reed, vetiver and lemna wetlands compared to the concentration of nitrate entering each wetland was 34, 41 and 38, respectively, and the total percentage obtained from the three stages is 73%, which is according to the volume of plants inside each Wetland removal percentage is acceptable. In research, the quality of urban wastewater was investigated using vetiver plant in the artificial wetland system, and the removal efficiency of nitrate for two residence times of 3 and 6 days was estimated to be 20.8 and 60.8, respectively. (Arabnasrabadi, 2017). Nitrate normally has a higher removal efficiency in a horizontal flow lagoon than in a vertical flow lagoon due to the existence of anaerobic conditions. Denitrification is the dominant process of nitrate removal in anaerobic conditions. Nitrate absorption processes in the lagoon can be He pointed out absorption by plants, microbial absorption and absorption by substrate materials, in vertical flow aerobic conditions are more dominant and effluent ammonium is converted into nitrate (Ávila, Garfi et al. 2013).

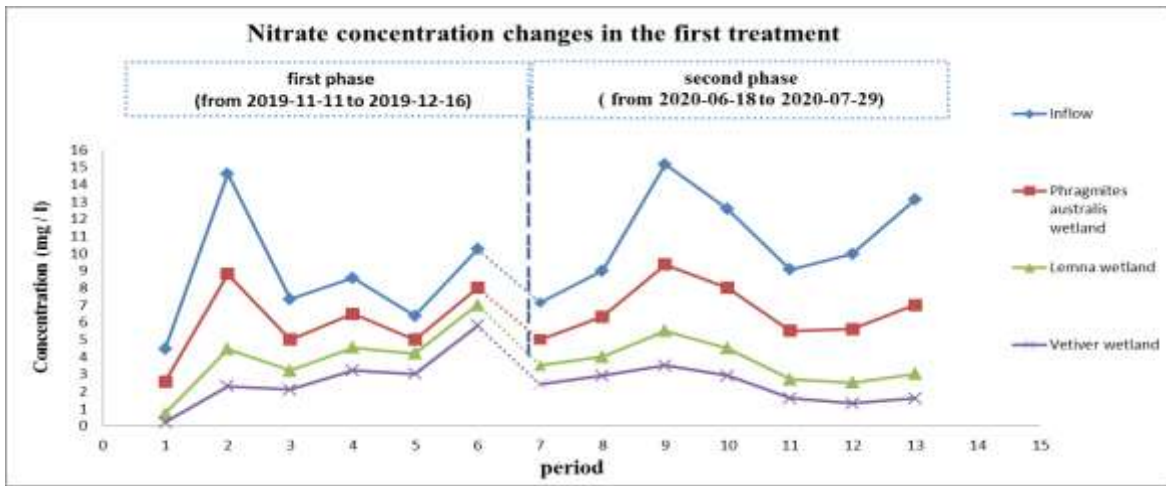


Fig. 3. Nitrate changes in terms of (mg / l) during 13 irrigation periods

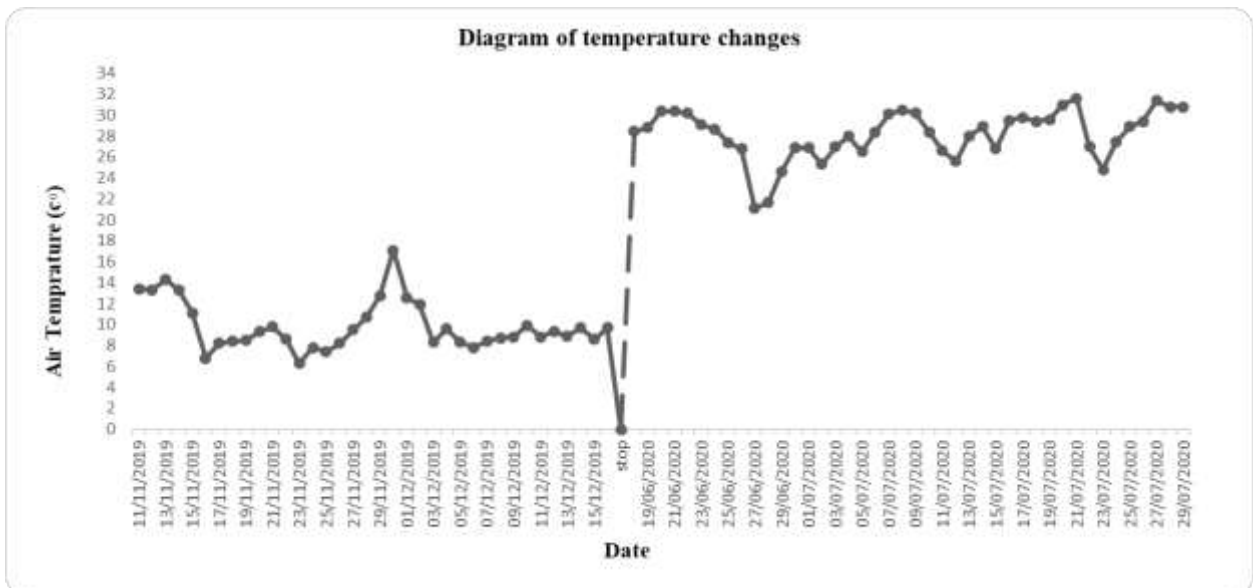


Fig.4. Temperature changes during the study period

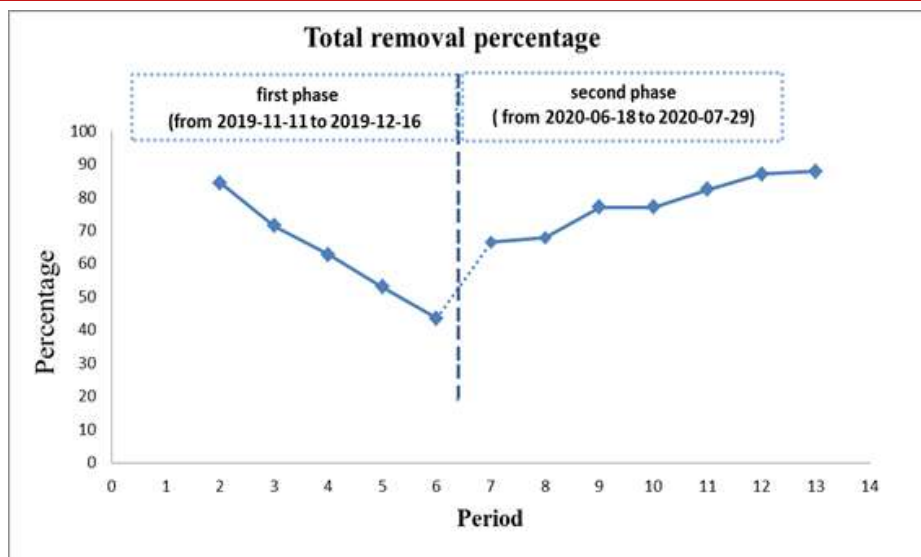


Fig. 5. Percentage of total nitrate reduction during 13 periods in the first treatment

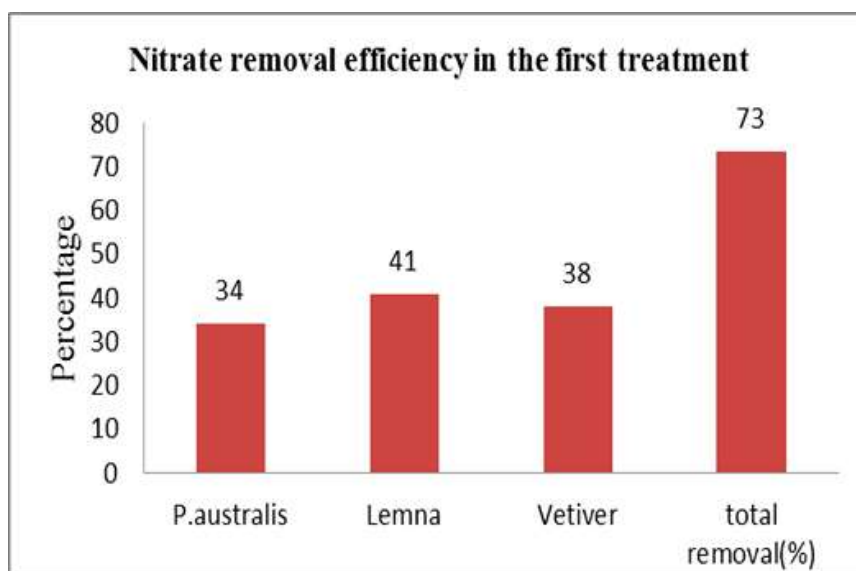


Fig. 6. Average nitrate removed by each wetland (in percentage)

3.2. Nitrate changes in the second treatment

In the second treatment, the arrangement of the plants in the wetlands was the opposite of the first treatment, and the plants were planted in the order of Vetiver, Lemna, and Reed. Figure (7) output graphs have a trend similar to the graphs in Figure (3) and with increasing temperature in the second stage, a greater distance between the graphs can be seen, which indicates the increase in nitrate removal efficiency. According to figure (8), it is clear that in the first stage of the research, the process of nitrate removal was downward due to the cooling of the air and the decrease in plant growth and development, but in the second stage, with the increase in temperature and plant growth, this process has completely increased. According to figure (9), it can be clearly stated that the effect of wetlands with Lemna plant in nitrate absorption is greater and reed and vetiver plants have almost equal effect. In one study, the efficiency of nitrate removal by Lemna was reported as 55.9% (Farid, Irshad et al. 2014). Also, in another study, the efficiency of nitrate removal by Lemna plant was reported as 92%, which is a significant efficiency (Mishra, Mohanty et al. 2013). Therefore, it seems that Lemna plant has a good

ability to absorb nitrate in low concentrations and it can be used for the secondary removal of nitrate from wastewater.

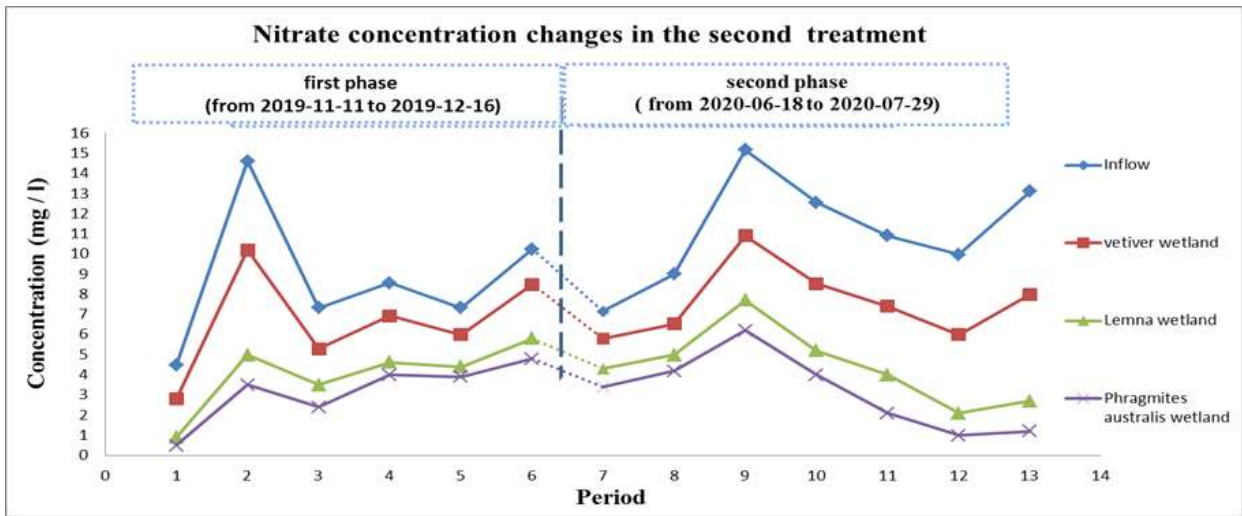


Fig. 7. Nitrate changes in terms of (mg / l) during 13 irrigation periods

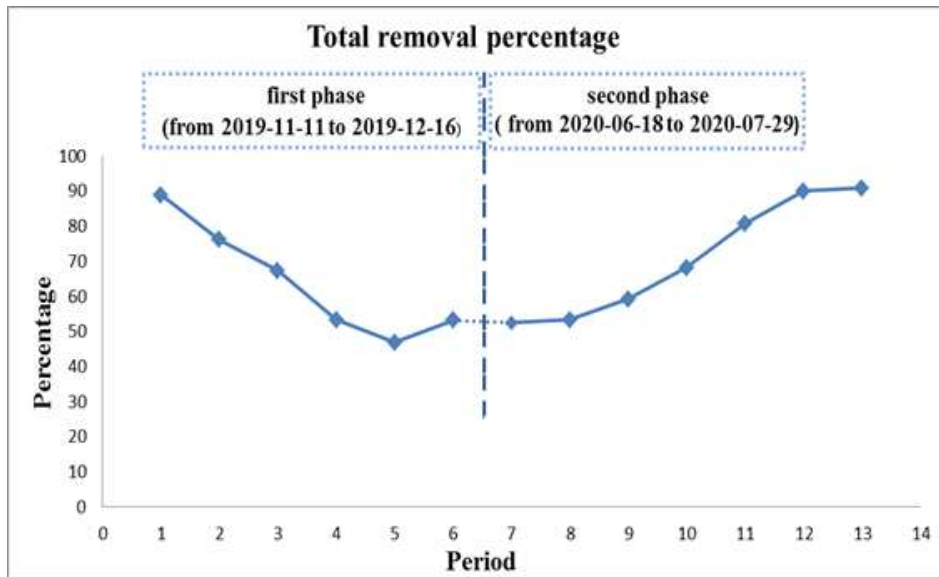


Fig. 8. Percentage of total nitrate reduction during 13 periods in the second treatment

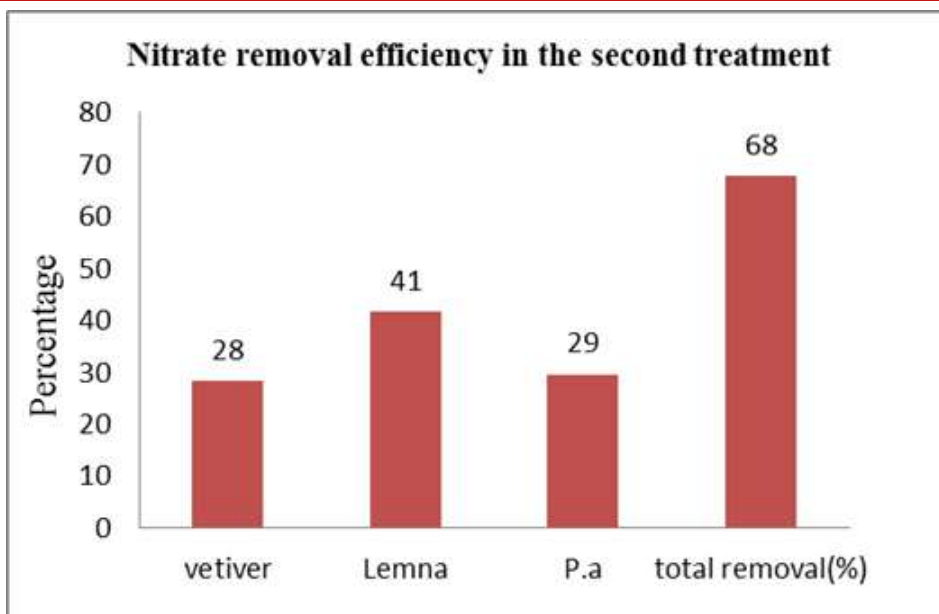


Fig. 9. Average nitrate removed by each wetland (in percentage)

3.3. Nitrate changes in the control treatment

Figures (10) and (11) show the changes of nitrate in the control treatment. According to this figure, there is no specific trend in the amount of nitrate removal with increasing and decreasing temperature and the graph has many fluctuations. However, the total nitrate reduction percentage by the three wetlands without plants was 35% on average.

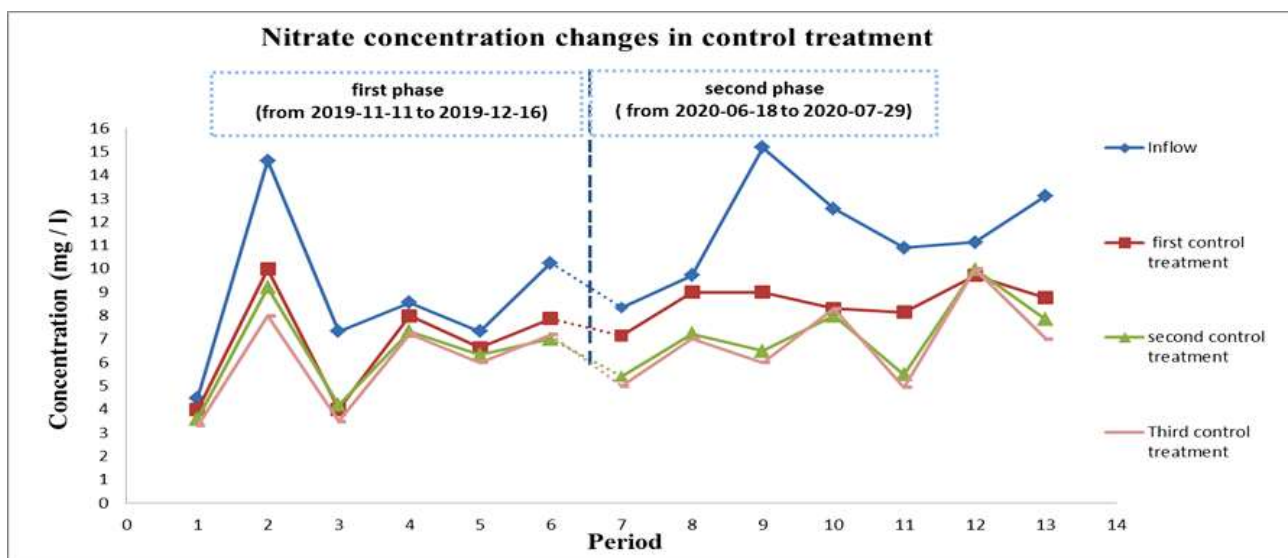


Fig.10. Nitrate changes in terms of (mg / l) during 13 irrigation periods

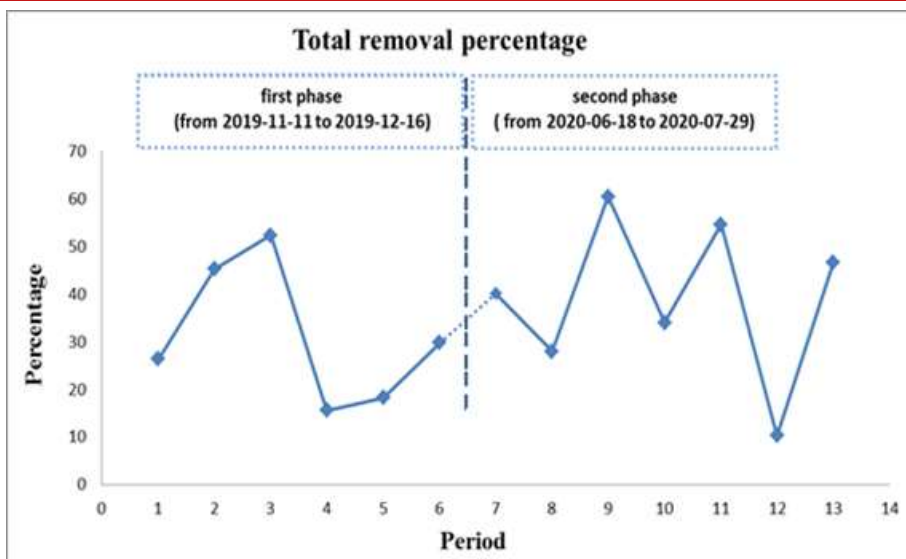


Fig.11. Percentage of total nitrate reduction during 13 periods in control treatment

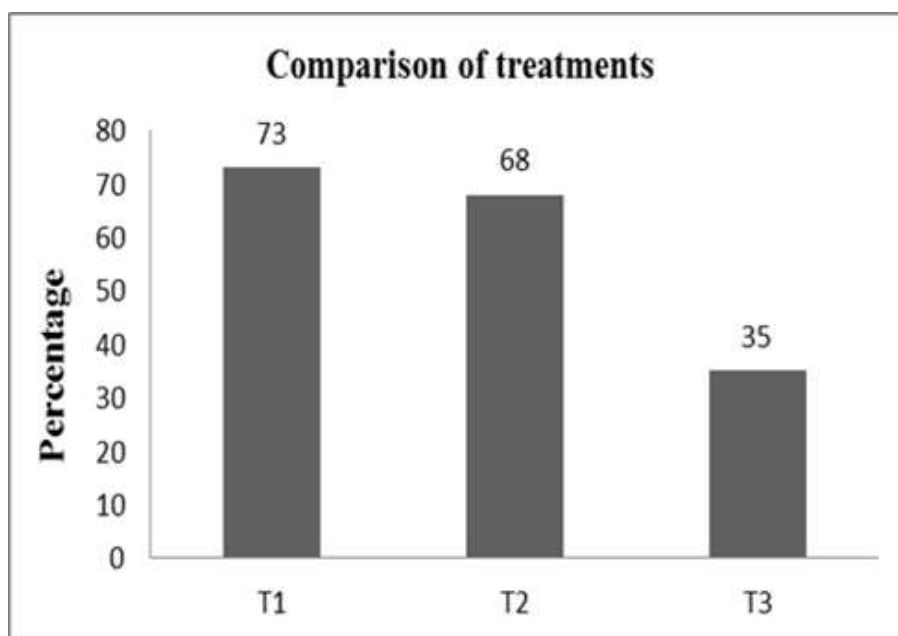


Fig.12. Comparison of the mean percentage of total nitrate reduction for all three treatments

By comparing the total reduction percentage in three treatments for the nitrate parameter, it can be seen that the total reduction percentage was 73% in the first treatment, 68% in the second treatment, and 35% in the third treatment. According to table (1), the difference between the treatments was significant at the level of 1%, and by comparing the averages, it was found that the first treatment performed better than the other treatments. In general, the effect of the arrangement of plants in the hybrid wetland system does not make a big difference in the total removal of nitrate, and it is possible to use the combination of other wetland plants with this system instead.

Table 1. Analysis of variance of measured value

Source of Variations	Degree of Freedom	Nitrate
Treatment	2	10.84**
Repetition	2	12.58**
Error	13	

** : significant at the 1 percent level

4. Conclusion

The results of three treatments showed that the combined use of wetlands can effectively remove nitrate in the wastewater. Lemna plant showed a more effective role than vetiver and reed in both treatments with a difference of 3-13%. Also, by comparing the percentage of total nitrate reduction in two treatments, it was found that the effect of plant arrangement and changing their order had a negligible effect of 5% on nitrate removal, but this difference is statistically significant at the level of 1%. By comparing wetlands with plants and controls, it was found that the difference between treatments with plants and controls was statistically significant at the 1% level. However, it can be concluded that the efficiencies obtained from the first and second treatments are not completely related to the effect of the plants and the denitrification process has also played an effective role in reducing the nitrate concentration in the output. Also, by examining the trend of the percentage of nitrate reduction during 13 periods, it was found that the nitrate removal process in wetlands has a direct relationship with temperature changes and the growth and development of plants, and with the cooling of the air and the decrease in the growth and development of plants, the percentage of nitrate reduction is a downward trend and with the warming of the air It has an upward trend, so it is recommended to conduct future research in the field of wetlands in spring and summer.

5. Acknowledgements

This research was carried out with the financial support of Iran's specialized mother company of water resources, so we are grateful to them.

6. References

- Ávila, C., et al. (2013). "Three-stage hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse in warm climate regions." *Ecological engineering* 61: 43-49.
- Arabnasrabadi, V., 2017. Improving the quality of urban wastewater using vetiver in artificial wetland system. Master Thesis, Department of Agriculture, Isfahan University of Technology.
- Barakati, F., Alidadi, H., Najafpour, A.A., and Hasani, A.H., 2011. The use of vetiver instead of straw in artificial wetland system in municipal wastewater treatment. Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, 14th National Conference on Environmental Health, Yazd.
- Farid, M., et al. (2014). "Effect of cyclic phytoremediation with different wetland plants on municipal wastewater." *International journal of phytoremediation* 16(6): 572-581.
- Hammer, M. J. (1986). "Water and wastewater technology."
- Kusch, P., et al. (2003). "Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow in a constructed wetland under moderate climate." *Water research* 37(17): 4236-4242.
- Landrigan, P. J., et al. (2018). "The Lancet Commission on pollution and health." *The lancet* 391(10119): 462-512.
- Moazed H, Soltani A, Zeynalzadeh K, Karimi, G., 2008. Wetland application for municipal and industrial waste water treatment. Proceedings of the 1st symposium of the sound able development related to the water scarce; Tehran, Iran.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Mietto, A., et al. (2015). "Temperature influence on nitrogen removal in a hybrid constructed wetland system in Northern Italy." *Ecological engineering* 75: 291-302.

Mishra, S., et al. (2013). "Physico-chemical assessment of paper mill effluent and its heavy metal remediation using aquatic macrophytes—a case study at JK Paper mill, Rayagada, India." *Environmental monitoring and assessment* 185(5): 4347-4359.

Salehzadeh, M. and Rezaie, H., 2017. Performance Removal Nitrate and Phosphate from Treated Municipal Wastewater Using Phragmites Australis and Typha Latifolia Aquatic Plants. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 47(88), pp.59-67.

Schweitzer, L. and J. Noblet (2018). *Water contamination and pollution*. Green chemistry, Elsevier: 261-290.

Senzia, M., et al. (2003). "Suitability of constructed wetlands and waste stabilisation ponds in wastewater treatment: nitrogen transformation and removal." *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 28(20-27): 1117-1124.

Vardhan, K. H., et al. (2019). "A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives." *Journal of Molecular Liquids* 290: 111197.

Vymazal, J. (2011). "Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience." *Environmental science & technology* 45(1): 61-69.

Walaszek, M., et al. (2017). "Urban stormwater constructed wetland: micropollutants removal linked to rain events characteristics and accumulation." *Chemical Engineering Journal* 359: 1065-1074.

Zhao, X., et al. (2014). "Chemical characterisation and analysis of the cell wall polysaccharides of duckweed (*Lemna minor*)." *Carbohydrate polymers* 111: 410-418.

EVALUATION OF PHYTOREMEDIATION POTENTIAL AND YIELD OF *HELIANTHUS ANNUUS* UNDER SEWAGE SLUDGE APPLICATION

Elham Mohammadian¹, Maryam Varavipour²

PhD Scholar, Water Engineering Department, Faculty of Agricultural Technology (Aburayhan), University of Tehran, Tehran, Iran

Assoc. Prof., Dept. of Water Engineering, Faculty of Agricultural Technology (Aburayhan), University of Tehran, Tehran, Iran

ABSTRACT

Currently, Disposal of sewage sludge produced in municipal wastewater treatment plants is one of the environmental issues due to its toxic elements such as heavy metals. Phytoremediation is a technology based on the use of plants to remove pollutants from the soil at a low cost that is environmental friendly. Many ornamental plants have the ability to extract toxic metals from the soil and are able to store large amounts of metals in their organs with no health problems for humans since they do not enter the human food chain. This study aimed to investigate the effect of sewage sludge application on the performance of *Helianthus annuus* and to investigate the phytoremediation ability of heavy metals (Pb, Ni and Cd) in soil by this plant. This study was carried out in Aburayhan Campus Research Greenhouse of Tehran University with three levels of Sewage sludge related to southern Tehran wastewater treatment plant, including 0, 10 and 20 percent by weight of soil in three replications in a completely randomized block design on *Helianthus annuus*. The results showed that application of sewage sludge significantly increased in the concentration of heavy metals (Pb, Ni and Cd) and wet and dry root and shoot yield, diameter and height of shoot, diameter of flowers. Application of sewage sludge at 20 percent by weight of soil, in terms of growth index such as wet weight (root 12.03 g and shoot 48.56 g), dry weight (root 1.97 g and shoot 8.69 g), Stem diameter (0.78 cm), stem height (19.4 cm) and flower diameter (7.44 cm) as well as Concentration of heavy metals Pb (root 9.09 mg kg⁻¹ and shoot 4.35 mg kg⁻¹), Ni (root 3.65 mg kg⁻¹ and shoot 2.04 mg kg⁻¹) and Cd (root 0.598 mg kg⁻¹ and shoot 0.364 mg kg⁻¹) was more suitable for growth index and accumulation of heavy metals in plant. Due to the bioConcentration factor greater than one and the translocation factor less than one, *Helianthus annuus* is a suitable plant for heavy metal uptake and transport that by preventing heavy metal entry into the shoot parts by plant stabilization mechanism.

Keywords: *Helianthus annuus*, BioConcentration factor, Heavy metals, Phytoremediation, Translocation factor.

1. Introduction

Considering the growing trend of the world's population on the one hand and the gradual increase in the amount of environmental pollution and the subsequent destruction of an important part of agricultural lands, the basic and serious challenges of the world in the next decade on the important issue of food security from quantitative aspects and its quality will be (Amoei et al., 2012). The main source of heavy metals in the soil is the consumption of urban and industrial wastewater, chemical fertilizers, sludge from sewage treatment plants and metal mining mines (Hashemimajd, 2010). Organic fertilizers, such as sewage sludge, due to being rich in nutrients needed by plants and organic materials, increase plant performance in most cases. Researches have shown that the application of appropriate amounts of sewage sludge in the soil improves the physical conditions of the soil and provides significant amounts of plant nutrients and increases the quantity and quality of the product. While it's excessive consumption is harmful and reduces the yield and quality of agricultural products (Fresques et al., 1990). Nevertheless, wastewater contains significant amounts of heavy metals, which can be a serious environmental threat to the chemical quality of soil and agricultural products, as well as health (Balkhair et al., 2016). Contamination of soil with heavy metals causes them to enter the food chain through

absorption by plants. The most important effect of heavy metals in the human body is their non-metabolism, and for this reason, after entering the body, they are not excreted from the body and accumulate in the body tissues, which causes many diseases in the human body. The body suffers from neurological disorders, types of cancers, infertility, memory loss, osteoporosis, and similar cases (Sadat Taghavirad et al., 2014). A long-term field experiment with corn-wheat rotation to determine the accumulation of heavy metals with different amounts of sewage sludge showed that with an increase of 1 ton/ha.yr of applied sludge, the content of mercury, zinc, copper, lead and cadmium in the soil increased (Yang et al., 2018). Hatamian et al., (2020), investigated the accumulation of lead and cadmium in the soil and crops of wheat (using treated wastewater) and barley (combination of untreated wastewater and well water) and observed that the concentration of lead and cadmium in wastewater treatment Untreated is more than treated wastewater. The accumulation of heavy metals including copper, iron, zinc, cadmium and manganese in different organs of corn, barley, okra and parsley under irrigation with treated wastewater showed that the accumulation of various metals in the roots was more than other organs (Farmani Fard et al., 2016).

There are several important methods such as soil washing and chemical methods to remove heavy metals from contaminated soil, which are not economically viable and also have adverse effects on biological activities. One of the methods of removing toxic pollutants from sewage sludge is the phytoremediation method, which has less environmental effects. Phytoremediation is a type of technology based on the use of plants to remove pollutants from the soil at a low cost, which is compatible with the environment and is considered one of the methods of in-situ remediation and restores the place, protects biological activity, Physical structure and chemical properties of soil (Clemente et al., 2006). Many ornamental plants have the ability to extract toxic metals from the soil and are able to store high amounts of metals in their organs and at the same time continue to survive without causing toxic symptoms. On the other hand, these plants do not enter the human food chain and therefore have no health problems for humans (Liu et al., 2008). In a research, sewage sludge and biochar sludge were used for tomato production and it was observed that the highest plant dry weight, fruit number and yield were related to sewage sludge treatment (Hossain et al., 2015). Investigating the effect of irrigation with contaminated water on the accumulation of copper, iron, zinc, cadmium and manganese in two separate experiments on wheat and parsley revealed that in wheat and parsley that were irrigated with contaminated water, the accumulation of heavy metals was more than the control and its accumulation in the roots was more (Mirzaei Takhtagahi et al., 2016). Singh and Agrawal (2010) studied the effect of sewage sludge on rice and found that sewage sludge increased the concentration of cadmium in the roots, stems, leaves and grains of rice. The study of the effects of heavy metals in the pollution of urban environments was carried out with the help of simulating the soil and contaminating it with the help of heavy metals, and the role of the clover plant in the phytoremediation of polluted soils showed the values of the root bioaccumulation factor in the clover plant for heavy metals zinc, Lead, copper and cadmium were equal to 4.242, 1.544, 1.071 and 0.604 (Ali et al., 2012). The results of phytoremediation of the ornamental plant Ahar¹ in copper-contaminated soils showed that at low levels of the heavy metal copper in polluted areas, this plant can perform phytoremediation of copper metal (Afroosheh and Karami, 2015). Research results on the phytoremediation potential of sour tea in cleaning chromium pollution in greenhouse conditions showed that the most storage of chromium is in the root of sour tea, which indicates that the transfer of this element from the root to the shoot is limited (Fatimenik, 2017).

The ornamental sunflower with the scientific name *Helianthus annuus* belongs to the *Compositae* family. Research results show that the sunflower family is one of the most important plants for phytoremediation of soils contaminated with heavy metals (Prasad, 2007). According to the conducted researches, investigating the application of sewage sludge in agricultural lands and its effect on the growth and performance of cultivated plants, as well as investigating the amount of heavy metals in sewage sludge and cultivated plants, is considered a necessary case. For this purpose, this research was conducted with the aim of determining the effect of sewage sludge on the yield of ornamental sunflower

¹ Zinnia elegans

plant, the concentration of heavy metals in the soil and the plant, and also determining the plant's ability to purify heavy metals (lead, nickel and cadmium) present in the soil by this plant.

2. Materials and methods

This research was carried out in the research greenhouse of Aburaihan campus of Tehran University in 2017-2018. This research was done in pots in the form of a completely randomized block design with three application levels of 0, 10 and 20% by weight of sewage sludge soil with three replications. The used soil was taken from the depth of 0-30 cm of the research farm of the Faculty of Agriculture and transferred to the research site. The sewage sludge used from the sewage treatment plant in south of Tehran was anaerobically digested. Table (1) shows some physical and chemical characteristics of soil and sewage sludge used. A comparison of the amounts of heavy metals (lead, nickel and cadmium) in the tested sludge with the standards of the American Environmental Protection Agency (USEPA, 1993) shows that the concentration of these elements in this sewage sludge is within the permissible range and has a low pollution potential.

Table 1. Some physical and chemical properties of soil and sewage sludge used

Property	Unit	Soil	Sewage sludge	Standard allowable limit (USEPA 1993)
Soil Texture	-	Sandy Loam	-	-
pH	-	7.7	6.45	-
EC	dS/m	0.80	16.2	-
CEC	cmol+/kg	20.1	-	-
OM	%	0.45	40.47	-
N total	%	0.172	3.69	-
K	mg/kg	99.86	328	-
Pb	mg/kg	4.6	61.35	300
Ni	mg/kg	2.3	65.7	420
Cd	mg/kg	0.409	1.1	39

The number of vases according to the number of treatments and repetitions was equal to 9 vases. At the end of July, ornamental sunflower seeds were planted in glass pots. In this way, six seeds were planted in the pots. After the 15th day of planting the seeds, the seedlings were thinned and in each pot three plants that were more resistant than the rest were kept so that there was enough space for the plant to grow and a week later each of the seedlings they were transferred to a bigger pot. In this study, plastic pots with a height of 30 cm and a diameter of 20 cm with an approximate capacity of 3 kg of soil were used. In order to prepare the treatments, the air-dried soil samples were passed through a 6 mm sieve and the sewage sludge was passed through a 1 mm sieve after being pounded, and then it was mixed with soil at zero, 10 and 20% by weight. Before filling the pots with soil treatments, some coarse sand was poured in the bottom of each pot as drainage and the pots were filled with the prepared treatments. During the growth of the plants in the greenhouse, weeding was done by hand and no other fertilizer was used except the added sludge. The pots were irrigated with city water and approximately once every four to five days up to the soil's agricultural capacity, which was done by weighing the pots (Figure 1).

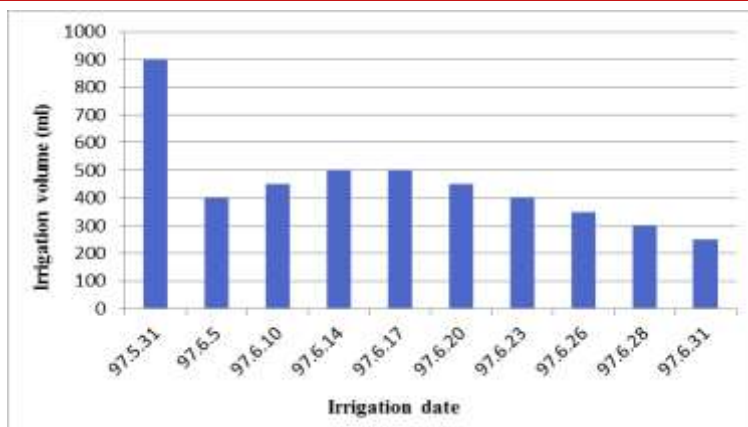


Fig. 1. volume and date of irrigation

Harvesting of ornamental sunflowers was done 60 days after planting and after flowering. For the harvesting operation, the aerial part was first separated from the collar. Observing and measuring the root system in a vegetable is very time-consuming and difficult. Especially, any action for such studies requires disturbing the natural condition of the roots and causes the results of the studies to be inconsistent with reality. Although many methods have been proposed to study the roots, no method can be found to be complete enough to answer all relevant questions. There are five main methods for sampling, which are: soil drilling method, monolith method, using sampling drills, soil profile method and the method of using intact samples, which is used in this research. In this way, the soil of each pot along with the roots in it was removed from the pot and placed inside the sieve and inside the water container and the sieve was gently shaken until the soil particles were completely separated. The parameters of stem diameter and height and flower diameter were measured for all treatments. After harvesting, the plant samples were first washed with normal water and then with distilled water. The roots and aerial parts of each plant were weighed separately and placed in an oven at 75 °C for 48 hours. To determine the wet and dry yield of the plant, the wet and dry weight of the shoots and roots were measured. Dried plant samples were powdered by an electric mill and placed in plastic containers that were previously washed with dilute acid to be used in the next steps.

In order to measure the concentration of heavy metals in the plant, extracting from the plant was done by dry ashing method and extracting from soil with DTPA. The concentration of heavy metals lead, nickel and cadmium in the extracts of soil, root and shoot of the plant was measured by Perkin Elmer 1100B atomic absorption device. Transfer factor (TF) or the rate of transfer of heavy metals from roots to aerial organs was calculated from the ratio of metal concentration in aerial organs to metal concentration in roots, and root bioconcentration factor (BCF) or rate of transfer of heavy metals from soil to plant was calculated from the ratio of metal concentration. In the roots, the total metal concentration in the soil was obtained.

At the end of the experiment, the studied parameters were statistically analyzed using SAS software. After the significance of the parameters was determined, the averages were compared using Duncan's test at the 5% probability level.

3. Results and Discussion

3.1. The amount of heavy metals in the soil

Table (2) shows the results of analysis of variance and table (3) shows the comparison of the average effects of sewage sludge application on the amount of heavy metals in the soil at the end of cultivation. The treatments include sewage sludge added to 0% by weight of soil (S0), 10% by weight of soil (S10) and 20% by weight of soil (S20).

Table 2. Analysis of variance of the effects of wastewater sludge application on the concentration of heavy metals in the soil

Sources of changes	Degrees of freedom	average of squares (SM)		
		Pb mg/kg	Ni mg/kg	Cd mg/kg
Repeat	2	0.05 ^{ns}	0.0067 ^{ns}	0.00019 ^{ns}
Treatment	2	3.58 ^{**}	0.484 ^{**}	0.0086 ^{**}
Error	4	0.022	0.0147	0.00013
Coefficient of variation		8.43	15.54	9.99

ns: no significant difference, *: significant difference at 5% level, **: significant difference at 1% level

Table 3. Results of comparing the mean effects of wastewater sludge application on heavy metal concentrations in soil

Treatment	Pb mg/kg	Ni mg/kg	Cd mg/kg
S0	0.66 ^c	0.38 ^c	0.055 ^b
S10	1.76 ^b	0.78 ^b	0.14 ^a
S20	2.84 ^a	1.18 ^a	0.16 ^a
Permissible range in the soil (SEPA, 1995) ²	350	60	0.6

In each column, the averages with at least one common letter are not significantly different at the 5% probability level with Duncan's test.

3.1.1. Lead

Table (2) shows the results of variance analysis of the effects of sewage sludge application on soil lead content at the end of cultivation and after harvesting flowers. According to this table, the use of sewage sludge caused a significant increase in the amount of lead in the soil at the level of 1%. The lowest amount of soil lead was in the control treatment and the highest was in the S20 treatment, so that the soil lead decreased from 0.66 mg kg⁻¹ in the control treatment to 1.76 and 2.84 mg kg⁻¹ in the S10 treatment. And S20 increased. The amount of lead in the soil was also lower than the standard limit of SEPA, 1995). Lead has the highest amount among the investigated metals. The mobility of lead in soil is lower than other elements, and this element is more stabilized on the soil surface due to the high amount of organic matter and clay minerals (Singh and Agrawal, 2010). Yang et al., (2018), conducted a long-term field experiment with corn-wheat rotation to investigate the accumulation of heavy metals in a calcareous soil with different amounts of sewage sludge amendment. With the increase of 1 ton of

²State Environmental Protection Administration China

applied sludge per hectare per year in the soil, the content of mercury, zinc, copper, lead and cadmium increased, which is consistent with the results of the present study.

3.1.2. Nickel

The variance analysis table (Table 2) shows that with the increase in the level of sewage sludge, the amount of absorbable nickel in the soil increased significantly at the 1% probability level. According to the comparison of the average data in table (3), with the increase of sewage sludge in all treatments receiving sludge, the amount of nickel in the soil has increased significantly (at the level of 5%) and the lowest amount of soil nickel in the control treatment with The value of mg kg⁻¹ was 0.38 and the highest value was in S20 treatment with the value of 1.18 mg kg⁻¹. The amount of nickel in the soil was less than the standard limit declared by SEPA, 1995). Yang et al., (2018), conducted a long-term field experiment with corn-wheat rotation to investigate the accumulation of heavy metals in a calcareous soil with different amounts of sewage sludge amendment. With the increase of 1 ton of applied sludge per hectare per year in the soil, the content of mercury, zinc, copper, lead and cadmium increased.

3-1-3- Cadmium

The results of the variance analysis table (Table 2) showed that the application of sewage sludge caused a significant increase in soil absorbable cadmium at the level of 1%. Comparing the averages using Duncan's method in table (3), it shows that the consumption of sewage sludge increased soil cadmium from 0.055 mg kg⁻¹ in the control treatment to 0.16 mg kg⁻¹ in the S20 treatment, but No significant difference was observed between S10 and S20 treatments. The amount of cadmium measured in the soil was also lower than the standard limit of SEPA, 1995). Wang Ru and Su (2004), found that the concentration of available cadmium in soils that received sewage sludge increased significantly, which is consistent with the results of the present study.

3-2- Plant growth and performance factors

Table (4) shows the results of analysis of variance and table (5) shows the comparison of the average effects of sewage sludge application on wet and dry weight (root and shoot), stem diameter and height, and flower diameter after harvesting the flowers.

Table 4. Analysis of variance of the effects of wastewater sludge application on plant growth and yield

Sources of changes	Degrees of freedom	average of squares (SM)						
		Root wet weight	Root dry weight	Wet weight of aerial parts	Dry weight of aerial parts	Stem diameter	Stem Height	Flower diameter
		g	g	g	g	Cm	cm	cm
Repeat	2	2.78 ^{ns}	0.001 ^{ns}	35.26 ^{ns}	1.32 ^{ns}	0.0055 ^{ns}	0.52 ^{ns}	0.122 ^{ns}
Treatment	2	22.08 ^{**}	1.478 ^{**}	218.90 [*]	17.10 [*]	0.063 ^{**}	7.24 ^{**}	0.69 ^{**}
Error	4	0.954	0.038	16.14	1.63	0.001	0.096	0.026
Coefficient of variation		10.18	14.77	9.78	19.58	4.87	1.72	2.31

ns: no significant difference, *: significant difference at 5% level, **: significant difference at 1% level

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Table 5 Results of comparing the mean effects of wastewater sludge application on plant growth and yield

Treatment	Root wet weight g	Root dry weight g	Wet weight of aerial parts g	Dry weight of aerial parts g	Stem diameter Cm	Stem Height cm	Flower diameter cm
S0	6.67 ^b	0.57 ^c	31.77 ^b	3.96 ^b	0.50 ^b	16.33 ^c	6.5 ^b
S10	10.08 ^a	1.42 ^b	42.87 ^a	6.89 ^a	0.71 ^a	18.3 ^b	7.15 ^a
S20	12.03 ^a	1.97 ^a	48.56 ^a	8.69 ^a	0.78 ^a	19.4 ^a	7.44 ^a

In each column, the averages with at least one common letter are not significantly different at the 5% probability level with Duncan's test.

3.2.1. Wet and dry weight of roots

The results of table (4) show that with the increase in the level of sewage sludge, the fresh and dry weight of the root increased significantly at the probability level of 1%. Comparison of averages using Duncan's method (Table 5) also shows that root wet weight increased with increasing sewage sludge in all treatments receiving sludge, but no significant difference was observed between treatments S10 and S20. The dry weight of the roots also increased significantly (at the level of 5%) with the increase of sewage sludge in both treatments compared to the control treatment. The highest amount of root dry weight was related to S20 treatment with g value of 1.97 and the lowest value was in the control treatment with g value of 0.57. Therefore, the addition of sewage sludge to the soil has caused an increase in organic carbon and, subsequently, an improvement in the physical properties of the soil, which has a direct effect on the growth and development of the roots. Morera et al., (2002), grew sunflower plants in soils treated with sludge and observed that the addition of sewage sludge significantly increased the average dry weight of sunflower compared to the control soil, which is in agreement with the results of the present study. Correspond.

3.2.2. Wet and dry weight of aerial parts

The use of sewage sludge caused a significant increase in fresh and dry weight of aerial parts at the level of 5% (Table 4). Comparing the averages using Duncan's method in table (5), it shows that the consumption of sewage sludge increases the fresh weight of the shoot from 31.77 g in the control treatment to 48.56 g in the S20 treatment and the dry weight of the shoot increases from 3.96 g in the control treatment was 8.69 g in the S20 treatment, but no significant difference was observed between the S10 and S20 treatments. This increase in yield is due to the high consumption of nutrients such as nitrogen, potassium and phosphorus and low consumption nutrients of iron, manganese and zinc in sewage sludge. Urbaniak et al., (2017), reported that the consumption of sewage sludge in willow plants increased the willow biomass, which is consistent with the findings of this study.

3.2.3. The height and diameter of the stem

The application of sewage sludge increased the height and diameter of the stem at the 1% probability level (Table 4). The lowest stem height and diameter was in the control treatment and the highest in the S20 treatment, so that the stem height was from 16.33 cm in the control treatment to 19.40 cm in the S20 treatment and the stem diameter was from 0.50 cm in the treatment. The control reached 0.78 cm in S20 treatment. But no significant difference in stem diameter was observed between S10 and S20 treatments (Table 5). The increase in the height and diameter of the stem is due to the increase in the high-use and low-use food elements that can be absorbed by the plant. These results are consistent with the research of Abbasi et al., (2013) who, in a greenhouse study, grew rice plants in a calcareous soil and reported that the height of the stem increased with the consumption of sewage sludge.

3.2.4. Flower diameter

The results of analysis of variance in table (4) show that the use of sewage sludge caused a significant increase in the diameter of mud at the level of 1%. The comparison of the averages in table (5) also shows that the flower diameter has increased significantly (at the level of 5%) with the increase of sewage sludge in both treatments compared to the control treatment, but there is a significant difference between the treatments. S10 and S20 were not observed. The maximum and minimum flower diameter of the S20 treatment is equal to 7.44 cm and the control treatment is equal to 6.5 cm. This increase is due to the high amount of nutrients such as nitrogen, potassium and phosphorus in sewage sludge.

3-3- Amount of heavy metals in the plant

Table (6) shows the results of analysis of variance and table (7) shows the comparison of the average effects of sewage sludge application on the amount of heavy metals in plants (roots and shoots) at the end of cultivation and after harvesting flowers.

Table 6. Analysis of variance of the effects of sewage sludge on plant heavy metal concentrations

Sources of changes	Degrees of freedom	average of squares (SM)					
		Pb (mg/kg)		Ni (mg/kg)		Cd (mg/kg)	
		Aerial parts	Root	Aerial parts	Root	Aerial parts	Root
Repeat	2	0.115 ^{ns}	0.286 ^{ns}	0.064 ^{ns}	0.22 ^{ns}	0.0005 ^{ns}	0.0005 ^{ns}
Treatment	2	10.06 ^{**}	40.14 ^{**}	2.01 ^{**}	5.36 ^{**}	0.064 ^{**}	0.158 ^{**}
Error	4	0.024	0.151	0.0048	0.043	0.0009	0.001
Coefficient of variation		6.27	6.91	5.78	8.72	12.75	7.60

ns: no significant difference, *: significant difference at 5% level, **: significant difference at 1% level

3.3.1. Lead

The variance analysis table (Table 6) shows that with the increase in the level of sewage sludge, the amount of lead in the shoot and root significantly increased at the 1% probability level. According to the comparison of the average data in table (7), with the application of sewage sludge, the amount of lead (aerial organ and root) increased significantly compared to the control treatment, and the lowest amount of lead was in the control treatment and the highest in the S20 treatment. The accumulation of lead metal for all treatments was more in the roots than in the shoots, so that the highest amount of lead metal in the roots and shoots of the S20 treatment was equal to 9.09 mg kg⁻¹ and 4.35 mg kg⁻¹, respectively. The amount of lead measured in the plant (aerial organ and root) was within the permissible standard range (SEPA, 2005). Nisi et al., 2014, investigated the phytoremediation of heavy metals by the sunflower plant, and the results showed that the sunflower plant used to remove heavy metals had the highest absorption of lead and cadmium through the roots of the plant, which is consistent with the results of the present study.

Table 7. Results of comparing the mean effects of wastewater sludge application on plant heavy metal concentrations

Treatment	Pb (mg/kg)		Ni (mg/kg)		Cd (mg/kg)	
	Aerial parts	Root	Aerial parts	Root	Aerial parts	Root
S0	0.69 ^c	1.80 ^c	0.41 ^c	0.99 ^c	0.073 ^c	0.161 ^c
S10	2.44 ^b	5.98 ^b	1.15 ^b	2.51 ^b	0.253 ^b	0.493 ^b
S20	4.35 ^a	9.09 ^a	2.04 ^a	3.65 ^a	0.364 ^a	0.598 ^a
Permissible range in the plant (SEPA, 2005) ³	9.0		10		0.2	

In each column, the averages with at least one common letter are not significantly different at the 5% probability level with Duncan's test.

3.3.2. Nickel

Table (6) shows the results of variance analysis of the effects of sewage sludge application on plant nickel content at the end of cultivation and after harvesting flowers. According to this table, the use of sewage sludge caused a significant increase in the amount of nickel in shoots and roots at the level of 1%. The lowest amount of nickel (aerial organ and root) was in the control treatment and the highest was in the S20 treatment, so that the nickel in the aerial organ increased from 0.41 mg kg⁻¹ in the control treatment to 2.04 mg kg⁻¹ in the treatment S20 and root nickel (mg/kg) reached from 0.99 mg kg⁻¹ in the control treatment to 3.65 mg kg⁻¹ in the S20 treatment. Ni metal accumulation was higher in plant roots than in shoots for all treatments (Table 7). The amount of nickel in the shoots and roots was lower than the permitted standard limit (SEPA, 2005). Guoqing et al., (2019), conducted a two-year experiment to determine the effect of sewage sludge application on the distribution of heavy elements in poplar and concluded that sewage sludge affected the accumulation of nickel and lead in the aerial parts of poplar, which was consistent with the results. The present research is consistent.

3.3.3. Cadmium

The variance analysis table (Table 6) indicates that the application of sewage sludge caused a significant increase in cadmium in shoots and roots at the level of 1%. Comparison of the averages by Duncan's method in table (7) shows that the consumption of sewage sludge increases the cadmium of aerial organs from 0.073 mg kg⁻¹ in the control treatment to 0.364 mg kg⁻¹ in the S20 treatment and increases The root cadmium increased from 0.161 mg kg⁻¹ in the control treatment to 0.1598 mg kg⁻¹ in the S20 treatment, and the accumulation of cadmium metal was more in the plant roots than in the aerial parts for all treatments. By comparing the amount of cadmium in roots and shoots after applying the treatments with the standard limit (SEPA, 2005), it can be seen that the amount of cadmium has reached the level of plant toxicity. Nisi et al., 2014, investigated the phytoremediation of heavy metals by the sunflower plant, and the results showed that the sunflower plant had the most absorption of lead and cadmium through the plant roots, which is consistent with the results of the present study.

3.4. Transfer factor and bioConcentration of heavy metals

Plants are divided into three categories in terms of absorption and transport of heavy metals. The first group are plants that store heavy metals in their tissues and the effects of metal toxicity in these plants are yellowing, shriveling and premature aging of the leaves, which are called indicator plants and have TF and BCF equal to one (Olowoyo et al., 2010). The second category are plants that effectively prevent the entry of metal into their aerial parts by using the plant stabilization mechanism, and are known as avoidant plants, and in them, TF is smaller than one and BCF is larger than one. (Mcfarlane et al.,

³State Environmental Protection Administration China

2007). The third group are plants that have the ability to absorb and accumulate metal in low to high pollution by using the absorption plant mechanism, and they are called accumulating plants and have TF and BCF greater than one (Memon et al. , 2001).

The transfer factor and root bioaccumulation for heavy metals (lead, nickel and cadmium) in different sewage sludge treatments for ornamental sunflower plants are presented in Table (8).

Table 8. Translocation factor and bioConcentration factor for heavy metals in different treatments

Treatment	Pb		Ni		Cd	
	TF	BCF	TF	BCF	TF	BCF
S0	0.39	2.72	0.42	2.91	0.45	2.99
S10	0.41	3.41	0.47	3.21	0.51	3.66
S20	0.48	3.21	0.57	3.10	0.61	3.83

As can be seen, with the increase of sewage sludge, the amount of transfer factor from roots to shoots in all metals has increased compared to the control treatment, and the S20 treatment has a larger TF than the S10 treatment for all three metals. The amount of root bioaccumulation factor of metals increased with the addition of sewage sludge compared to the control treatment, but the increase between the S10 and S20 treatments did not have a regular trend, so that the S10 treatment had more BCF than the S20 treatment for lead and nickel metals. Cadmium metal, the bioaccumulation factor of S20 treatment is more.

According to table (8), the bioaccumulation factor from the soil to the roots of the three investigated heavy metals is greater than one, which indicates that the amount of heavy metals in the plant roots is more than in the soil and indicates These metals are absorbed from the soil. The trend of increasing the bioaccumulation factor from the soil to the roots of the mentioned metals was opposite: cadmium > lead > nickel. The high level of this factor in cadmium metal is due to the fact that cadmium is one of the elements that joins the soluble part of organic matter (fulvic acid) and moves easily in the soil and is absorbed by the plant.

The transfer factor from the root to the shoot in the studied heavy metals is less than one, which indicates that the amount of heavy metals in the root is more than the shoot and these metals stop in the root area. The trend of increasing transfer factor from root to shoot among the examined metals was opposite: cadmium > nickel > lead. The low level of the transfer factor in lead metal is due to the less movement of lead in the plant and its greater accumulation in the root.

Ndeda et al., (2014) by examining the bioaccumulation factor and transfer factor of heavy metals, reported that cadmium has the highest bioaccumulation factor among heavy metals, and among other metals, it is in the order of copper > lead > nickel. Also, lead had the lowest amount of transfer factor among other heavy metals. The result of this review is consistent with the results of this research.

Therefore, according to the bioaccumulation factor above one and the transfer factor less than one, it can be said that the ornamental sunflower plant is an avoidant plant in terms of absorption and transfer of heavy metals, lead, nickel and cadmium.

4. Conclusion

This research was conducted in order to investigate the effect of sewage sludge on the performance of the ornamental sunflower plant, the concentration of heavy metals in the soil and the plant, and also to investigate the plant's ability to purify the heavy metals (lead, nickel and cadmium) present in the soil by this plant. The most important results of this research are:

- 1- The application of sewage sludge caused a significant increase in the concentration of heavy metals (lead, nickel and cadmium) that can be absorbed by the soil compared to the control treatment. The increasing trend of the amount of heavy metals in the soil is lead > nickel > cadmium. The use of sludge in high amounts and in the long term can lead to the gradual accumulation of heavy metals in the soil and cause environmental problems.

2- Considering that the use of sewage sludge at the rate of 20% by weight of the soil in the measured traits (including fresh and dry weight of roots and shoots, diameter and height of the stem, diameter and number of flowers) was the best result, the use of sludge to The amount of 20% by weight of soil in greenhouse conditions is suggested to produce more yield of ornamental sunflower plant in similar soils and use in green spaces.

3- By calculating the bioaccumulation factor from the soil to the roots of heavy metals, it was seen that the amount of heavy metals in the roots is more than in the soil, indicating the absorption of these metals from the soil. The trend of increasing the bioaccumulation factor from the soil to the roots of metals was opposite: cadmium > lead > nickel.

4- Determining the transfer factor from roots to aerial organs in heavy metals showed that these metals were mostly concentrated in roots and a small part of them were transferred to aerial organs. The trend of increasing transfer factor from root to shoot among the studied metals was opposite: cadmium > nickel > lead.

5- According to the bioaccumulation factor above one and the transfer factor smaller than one for all three investigated metals, it can be concluded that the ornamental sunflower plant is an avoidant plant against the absorption and transfer of lead, nickel and cadmium heavy metals.

References

Abbasi, M., Najafi, N., Asgharzadeh, N. and Avestan S. (2013). Effect of soil water conditions, sewage sludge, poultry manure and chemical fertilizers on growth characteristics and water use efficiency of rice plant in a calcareous soil. *J. Water Soil Know.* 23(1), 189-208 [In Persian].

Afroosheh, M., and Karami Zare, F. (2016). Phytoremediation of *Zinnia elegans* ornamental plants under heavy metal stress conditions. Second National Conference on Sustainable Management of Soil Resources and Environment (Soil Quality, Health and Safety), Kerman, Department of Soil Science and Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman. [In Persian].

Ali, H., Naseer, M., Sajad, M. A. (2012). Phytoremediation of heavy metals by *Trifolium alexandrinum*. *Int. J. Environ. Sci.* 2 (3):1459–1469.

Amoei, A., Mahvi, A., Nedafi, K., Fahimi, H., Mesdaghi nia, A. R., and Naseri, S. (2012). Investigation of optimal operating conditions in phytoremediation of lead and cadmium contaminated soils by native plants of Iran. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences*, 17 (4), pp. 102-93 [In Persian].

Balkhair, K. S., and Ashraf, M. A. (2016). Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. *Saudi J Biol Sci.* 23(1): 32-44.

Clemente, R., Concepción, A., and Pilar Bernal, M. (2006). A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution* 143. 3: 397-406.

Farmani Fard, M., Qamarnia, H., Pirsahab, M. and Fattahi, N. (2016). Study of heavy metal accumulation in different crops under the influence of irrigation with treated Kermanshah municipal wastewater, *Journal of Water and Irrigation Management*, 6 (2), pp. 365-347 [In Persian].

Fatimenik, F. (2017). Investigation of Chromium Phytoremediation Potential by *Hibiscus sabdariffa* L. in Greenhouse Conditions, First National Conference on the Role of Medicinal Plants in Resistance Economics, Payame Noor University, Fereidounshahr.

Fresques, P. R., Francis, R. E., and Dannis, G. L. (1990). Sewage sludge effect on soil and plant quality in a degraded semi-arid grassland. *J. Environ. Qual.* 19: 324-329.

Guoqing, X., Xiuqin, C., Liping, B., Hongtao, Q., and Haibo, L. (2019). Absorption, accumulation and distribution of metals and nutrient elements in poplars planted in land amended with composted sewage sludge: A field trial. *Ecotoxicology and environmental safety*, 182, p.109360.

Hashemimajd, K. (2010). Production of compost and vermicompost from organic waste. Ayizh Publication, 192 p.

- Hatamian, L., Rafati, M. and Farsad, F. (2020). The effect of wastewater irrigation on the accumulation of lead and cadmium in soil and wheat and barley grains. *Journal of Water and Irrigation Management*, 9 (2), pp. 332-321 [In Persian].
- Hossain, M. K., Strezov, V., and Nelson, P. F. (2015). Comparative assessment of the effect of wastewater sludge biochar on growth, yield and metal bioaccumulation of cherry tomato. *Pedosphere*, 25(5): 680-685.
- Liu, J. N., Zhou, Q. X., Sun, T., and Wang M. L. (2008). Growth response of three ornamental plants to Cd and Cd-Pb stress and their metal accumulation characteristics. *Journal of Hazardous materials*. 151: 261-267.
- Memon, A., Aktoprakligil, D., Ozdemir, A. and Vertii, A. (2001). Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants. *Turkish Journal of Botany*. 25: 111-121.
- Mirzaei Takhtagahi, H., Qamarnia, H., Pirsaeheb, M. and Fattahi, N. (2016). The effect of irrigation with polluted water on the accumulation of heavy metals in wheat and parsley, *Journal of Water and Irrigation Management*, 6 (2), pp. 330-315 [In Persian].
- Morera, M. T., Echeveria, J., and Garrido, J. (2002). Bioavailability of heavy metals in soil amended with sewage sludge. *Can. J. Soil Sci.* 82: 433-438.
- Mcfaralane, G. R., Koller, C. E. and Blomberg, S. P. (2007). Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. *Chemosphere*. 69: 1454-1464.
- Ndeda, L. A. and Manohar, S. (2014). Bio Concentration Factor and Translocation Ability of Heavy Metals within Different Habitats of Hydrophytes in Nairobi Dam, Kenya. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. 8(5): 42-45.
- Nisi, A., Vosoughi, M., Mohammadi, B., Mohammadi, M., Naeem Abadi, A., and Hashemzadeh, B. (2014). Phytoremediation of heavy metals by sunflower. *A Review Study*, 2 (2), pp. 55-65.
- Olowoyo, J. O., Heerden, E., Fischer, J. L. and Baker, C. (2010). Trace metals in soil and leaves of *Jacaranda mimosifolia* in Tshwane area, South Africa. *Atmospheric Environment*. 44: 1826-1830.
- Prasad. M. N. V. (2007). Sunflower (*Helianthus annuus* L.): A potential crop for environmental industry. *Helia*.vol. 30, br. 46, str. 167-174.
- Sadat Taghavirad, S., Davar, H., and Mohammadi, M. J. (2014). The a study on concentration of BETX vapors during winter in the department of ports and shipping located in one of the southern cities of Iran. *Int J Cur Life Sci.*; 4(9): 5416-5420.
- SEPA. (1995). "Environmental Quality Standards for Soils." State Environmental Protection Administration, China. GB 15618.
- SEPA. (2005). "The limits of pollutants in food." China: State Environmental Protection Administration. GB 2762- 2005.
- Singh, R. P., and Agrawal, M. (2010). Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73: 632-641.
- Sipos, P., Nemeth, T., and Mohai, I. (2005). "Distribution and possible immobilization of lead in a forest soil (Luvisol) profi le." *Environ. Geochem. Health* 27:1-10.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1993). Clean water act. Section 503, Vol. 58, No. 32, USEPA, Washington ,DC.
- Urbaniak, M., Wyrwicka, A., Tołoczko, W., Serwecińska, L. and Zieliński, M. (2017). The effect of sewage sludge application on soil properties and willow (*Salix* sp.) cultivation. *Science of the Total Environment*, 586, pp.66-75.
- Wang Ru, S. J., and Su, D. (2004). Characteristics of Cd uptake and accumulation in two Cd accumulator oilseed rape species. *J. Environ. Sci.* 16: 594-598.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Yang, G. H., Zhu, G. Y., Li, H. L., Han, X. M. and Li, J. M. (2018). Accumulation and bioavailability of heavy metals in a soil-wheat/maize system with long-term sewage sludge amendments. *Journal of Integrative Agriculture*, 17(8), pp.1861-187.

EXAMINING THE RELATIONSHIP BETWEEN FRINGE FREQUENCY AND OBJECT SIZES IN THE GATES INTERFEROMETER PROFILOMETRY

Res. Ass. Ayşe Vildan SERT

*Sivas University of Science and Technology, Faculty of Engineering and Natural Sciences,
Department of Engineering Fundamental Sciences, Sivas.*

Asst. Prof. Ekrem YARTAŞI

*Sivas University of Science and Technology, Faculty of Engineering and Natural Sciences,
Department of Engineering Fundamental Sciences, Sivas.*

ABSTRACT

In today's world, 3D profilometry systems used in many applications from microelectronic to medicine have a great importance especially when there is a need for surface profiling. In fringe projection profilometry, an interference pattern of light is generated by interfering two different beams having a slight path difference. Then the pattern is projected onto the sample object and a 3D surface profile of the object is obtained by using an image-processing algorithm. In this study, it is aimed to examine the relationship between fringe frequency and the size of the objects under examination by using the Gates Interferometer System. In the Gates Interferometer System, a light beam that comes from a laser source is firstly split into two different beams by getting passed through a beam splitter. Then the generated light pattern is reflected onto the object's surface. Because of the 3D structure of the surface, the fringe pattern is deformed. Then the captured picture of the object having the pattern on it is image-processed by applying Continuous Wavelet Transform and an unwrapping algorithm respectively. After this procedure, 3D surface profile of the object is obtained. It is found that to examine objects in relatively smaller sizes, it is needed to increase fringe frequency by enlarging the tilting angle of the beam splitter. This procedure causes an increase in path difference between the two beams. For objects in larger sizes however, it is seen that there is a necessity to decrease the fringe frequency by reducing the tilting angle of the beam splitter not to cause a 2π or multiples of 2π phase ambiguities.

Keywords: 3D Profilometry, Fringe Projection, Continuous Wavelet Transform.

INTRODUCTION

Optical profilometry techniques are commonly used for measuring and detecting surface topography since they are non-contact (Kösoğlu, Yüksel, & Naci İnci, 2016), fast (İnanç, Kösoğlu, Yüksel, & Naci İnci, 2018), and easy to configure, use, and apply for a wide range of applications of different types. The basic principle behind these techniques is to make use of interference pattern of light which comes from the wave nature of it (Kart, Kösoğlu, Yüksel, & İnci, 2014). In fringe projection profilometry which is one type of the optical profilometry techniques, the interference pattern of light is projected onto the object under examination and then the data of interest which is usually surface topography, depth profile (Novack, D'Annunzio, Çubuk, İnci, & Molter, 2012) or thickness measurement is obtained from the pattern which is deformed because of the topography of the object by image-processing.

In the area of image processing, there are two mainly used methods namely Fourier and Wavelet Transforms. In the Fourier transform, spatial data acquired from the deformed pattern is Fourier transformed in its frequency domain. After the data of interest is then filtered out and gained from the frequency domain and inverse Fourier transformed into its spatial domain and then unwrapping process is applied, 3D surface profile is obtained (Bulut & Naci İnci, 2005).

In Wavelet Transform, wavelets with different central frequencies are superposed with the intensity signals of the pixels of the picture having light pattern on it row by row. This process is done by dilating the mother wavelet for different frequencies by scaling parameters and scanning the picture by

translating these wavelets through the rows by translating parameters. A map of these superpositions is then created based on the factors of scaling and translation parameters. Then a modulus array is obtained to gain the information of which scaling parameter is ideal for which translation parameter. This data is acquired by detecting the maximum intensity regions of the superposition maps. Then by using the modulus array, phase map is obtained. After an unwrapping and a reference subtraction processes are applied, the surface profile is obtained (Inanç, 2017).

In this study, the relationship between fringe frequency and object sizes is examined by using Gates Interferometer System. In the Gates Interferometer System, the interference of light is generated by a beam splitter (Çetin, n.d.). In the system the light beam is split into two different beams by passing through a beam splitter and then the two beams make an interference pattern because of the path difference between them. By changing the tilting angle of the beam splitter, different fringe frequencies are adjusted which an increase in the angle results in an increase in the fringe frequency because of increasing path difference (Rubén Sánchez, Martínez-García, Rayas, & León-Rodríguez, 2022).

MATERIALS AND METHODS

In the study, to generate fringe pattern, a light beam coming from a He-Ne laser is firstly aligned by using two adjacent mirrors as reflectors and oriented to an optical lens which has 25 cm of focal length. After passing through the lens, the diverged beam is collimated by a second lens with 3.5 cm of focal length which is located 28.5 cm apart from the first lens. Then the dilated beam is split into two different beams by passing through a beam splitter and the fringe pattern which is generated because of the interference of the two beams having a slight path difference between them is diverged by using a third optical lens and reflected onto objects' surface. Pictures of objects having deformed fringe patterns on them because of the 3D topography of the objects and reference pictures having nondeformed patterns on them are captured by a CMOS camera. Then 3D surface profiles of the objects are gathered by applying 1D Wavelet Transform and an unwrapping algorithm in MATLAB. A symbolic representation of the setup is seen in Fig. 1.

15 different fringe frequencies is projected onto three different sized half ellipsoidal objects. The fringe frequencies are adjusted by changing tilting angle of beam splitter manually. The three objects' dimensions as width, length, and height are 6, 3, and 1.2 cm; 4, 2, and 0.8 cm; and 2, 1, and 0.4 cm respectively as shown in Fig. 2. The captured images of three different frequencies are shown in Fig. 3.

After applying 1D wavelet transform to the pictures, obtained wrapped phase maps are undergone an unwrapping process. Then the surface profiles of the objects are acquired by making a reference subtraction process which is a nonlinear carrier removal technique to eliminate carrier frequency (Inanç, 2017).

RESULTS AND DISCUSSION

15 different fringe frequencies are measured as 0.945 cm^{-1} , 1.077 cm^{-1} , 1.203 cm^{-1} , 1.277 cm^{-1} , 1.361 cm^{-1} , 1.427 cm^{-1} , 1.528 cm^{-1} , 1.622 cm^{-1} , 1.745 cm^{-1} , 1.972 cm^{-1} , 2.133 cm^{-1} , 2.329 cm^{-1} , 2.800 cm^{-1} , 3.289 cm^{-1} , and 4.500 cm^{-1} . Phase maps and surface profiles of three different frequencies which are 0.945 cm^{-1} , 1.622 cm^{-1} , and 4.500 cm^{-1} are obtained as seen in Fig. 4.

As it is seen in Fig.4, increasing fringe frequencies allowed for more precise surface topographies therefore smoother object and base surfaces having less fluctuations and detailed 3D profiles are obtained for higher fringe frequencies. To obtain optimum results, scaling parameters of s ranging from 130 to 170; 50 to 110; and 1 to 27 are used for 0.945 cm^{-1} , 1.622 cm^{-1} , and 4.500 cm^{-1} of fringe frequencies respectively which means for processing pictures having lower fringe frequencies, more

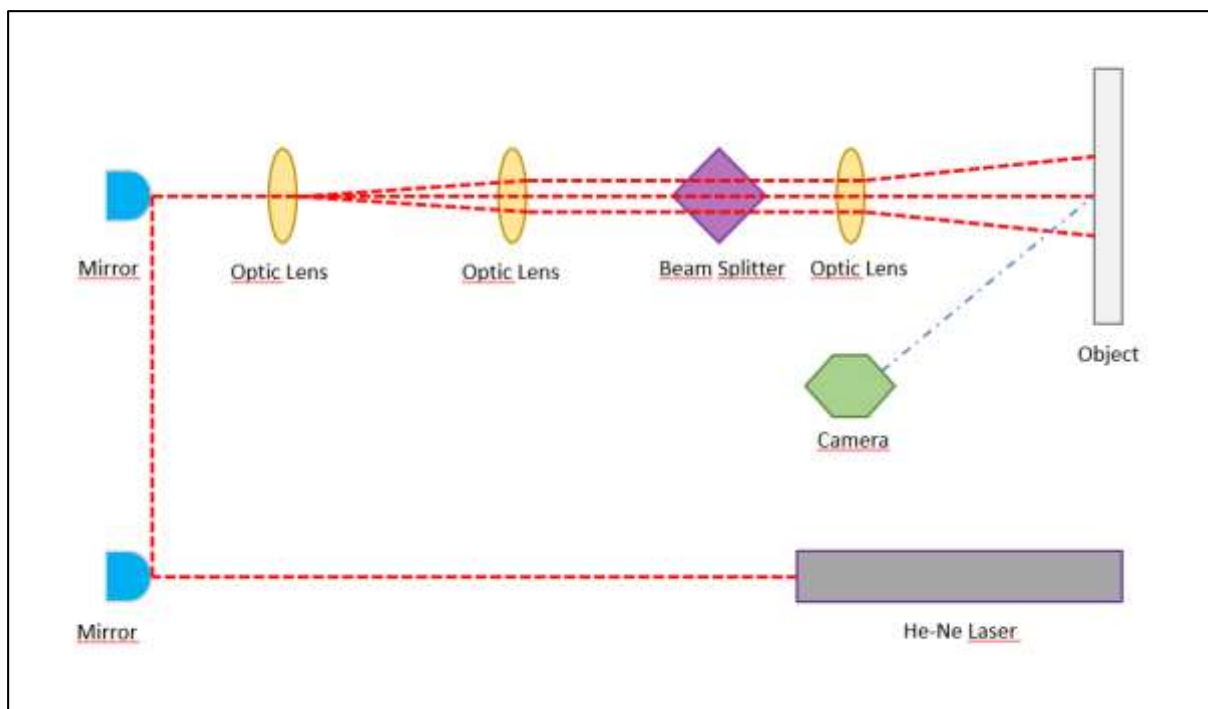


Figure 1. The symbolic representation of the setup.

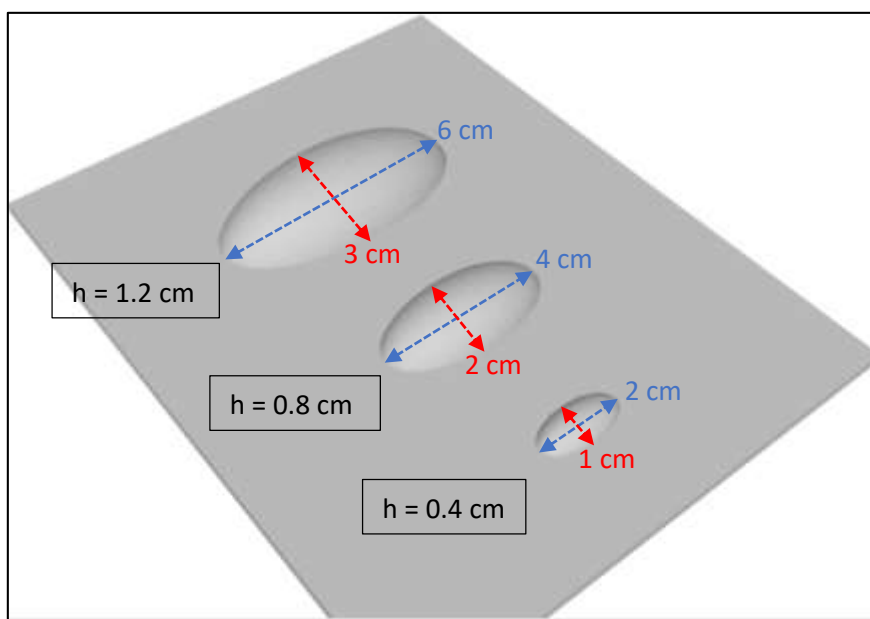


Figure 2. Dimensions of the objects.

dilated wavelets are needed. Therefore the inverse proportionality between fringe frequency and scaling parameter is shown experimentally in the study.

When it comes to the relationship between object sizes and fringe frequencies, it can be clearly seen that while the smallest object can barely be seen in the profile of picture having 0.945 cm^{-1} of fringe frequency which is the smallest frequency among all the samples as in Fig. 4b; the detailed profile of the same object is obtained successfully in the profile of 4.500 cm^{-1} fringe frequency namely the highest frequency

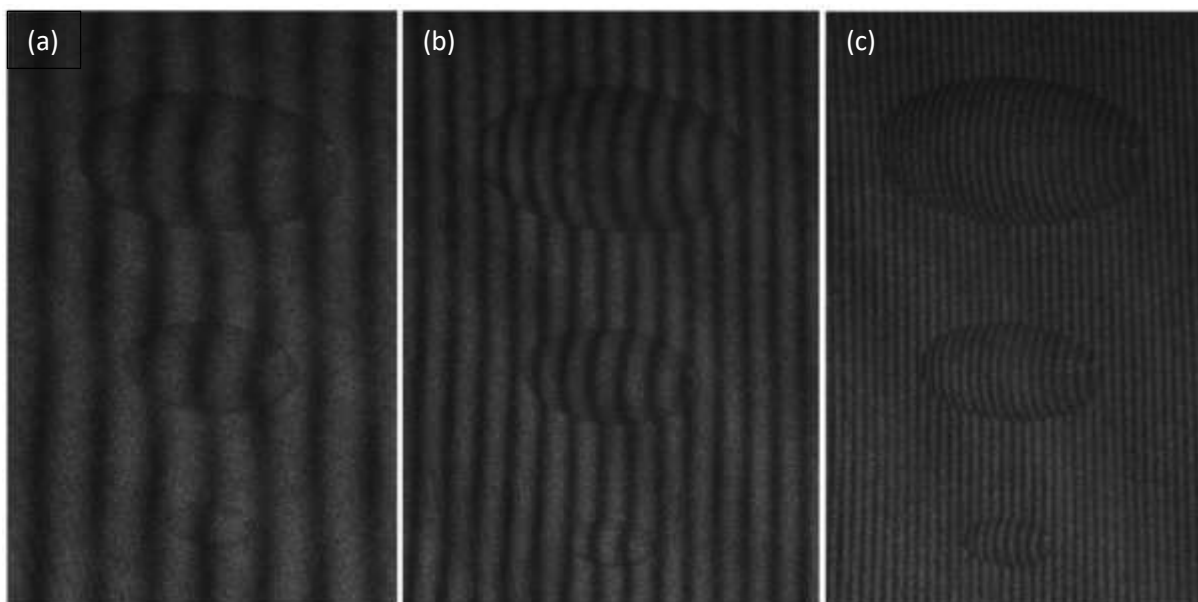


Figure 3. The captured pictures of three different frequencies: (a) 0.945 cm^{-1} , (b) 1.622 cm^{-1} , and (c) 4.500 cm^{-1} .

in the study as in Fig. 4f. For the largest object, it is demonstrated that increasing fringe frequency provides more accurate profiles however above some limit, phase ambiguities that can be defined basically as mismatching phases of fringe patterns on the object and base start to occur which causes errors in the regions where the border of the object meets the base making these regions higher than the actual height in the surface profile as can be seen in Fig 4e and f. For optimum results, it is showed that there is an inverse proportional relationship between fringe frequency and object sizes.

Also there are seen some noises at the border of the picture having 4.500 cm^{-1} which is the result of the fact that when the frequency is increased, the aberrations because of the third lens making the pattern nonlinear start to approach the center from the edges and including this nonlinearity in the picture on the borders. This nonlinearity causes phase ambiguities on the picture borders while the overall picture is not affected because of the process of reference subtraction.

CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS

In this study, the relationship between fringe frequency and object sizes is examined in the Gates Interferometer System. By altering the tilting angle of the beam splitter, different fringe frequencies are adjusted. For test objects, three different sized half ellipsoidal objects are used. It is seen that there is an inverse proportionality between fringe frequency and object sizes for optimum surface profile results. The optimum scaling parameters are also examined for different fringe frequencies.

For a future study, if it is seen a linear relationship, it can be determined a proportionality constant for easily selecting the fringe frequencies for different sized objects. Also the scaling parameter can be automatized by an algorithm for different frequencies.

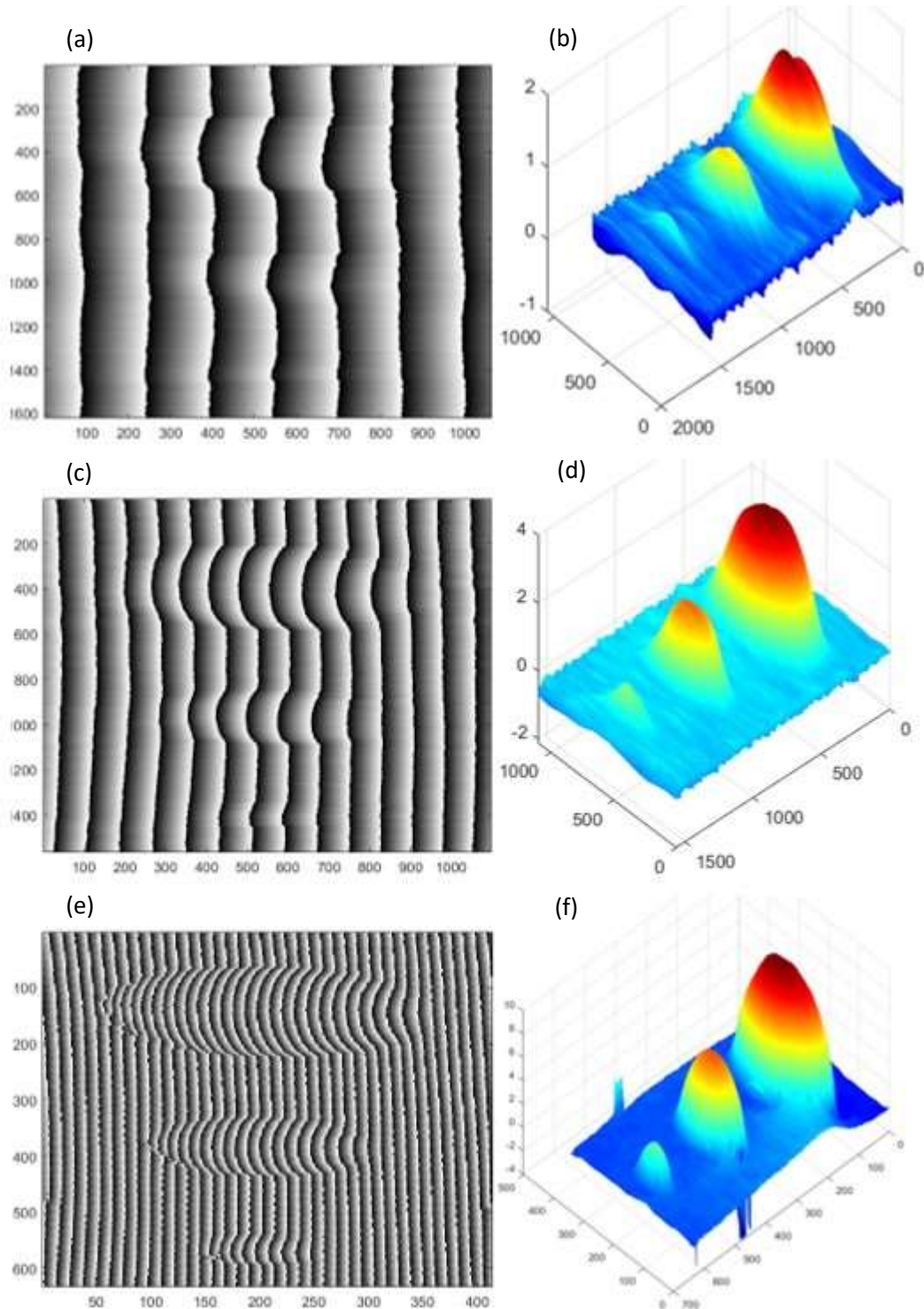


Figure 4. Phase maps and surface profiles of three different frequencies: (a) and (b) 0.945 cm^{-1} , (c) and (d) 1.622 cm^{-1} , and (e) and (f) 4.500 cm^{-1} .

REFERENCES

Bulut, K., & Naci İnci, M. (2005). Three-dimensional optical profilometry using a four-core optical fibre. *Optics & Laser Technology*, 37, 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2004.07.005>

Çetin, İ. M. (n.d.). *3D OPTICAL PROFILOMETRY WITH A DOUBLE BEAM-SPLITTER SETUP*.

Inanç, A. (2017). *3-D OPTICAL PROFILOMETRY AT MICRON SCALE WITH MODIFIED FIBER OPTIC LLOYD'S MIRROR TECHNIQUE*.

Inanç, A., Kösoğlu, G., Yüksel, H., & Naci İnci, M. (2018). 3-D optical profilometry at micron scale with multi-frequency fringe projection using modified fibre optic Lloyd 's mirror technique. *Optics and Lasers in Engineering*, 105, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2017.12.012>

Kart, T., Kösoğlu, G., Yüksel, H., & İnci, M. N. (2014). *Fourier transform optical profilometry using fiber optic Lloyd's mirrors*. <https://doi.org/10.1364/AO.53.008175>

Kösoğlu, G., Yüksel, H., & Naci İnci, M. (2016). *Phase stepping optical profilometry using fiber optic Lloyd's mirrors*. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000846>

Novack, A., D'Annunzio, D., Çubuk, E. D., İnci, N., & Molter, L. (2012). *Three-dimensional phase step profilometry with a multicore optical fiber*.

Rubén Sánchez, J., Martínez-García, A., Rayas, J. A., & León-Rodríguez, M. (2022). LED source interferometer for microscopic fringe projection profilometry using a Gates' interferometer configuration. *Optics and Lasers in Engineering*, 149, 106822. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2021.106822>

FARKLI TOHUM UNLARININ VEGAN KÖFTE ÜRETİMİNDE KULLANIM OLANAKLARI
USE POSSIBILITIES OF DIFFERENT CEREAL FLOURS IN VEGAN MEATBALL PRODUCTION

Doç. Dr. Meryem GÖKSEL SARAÇ

*Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sosyal Bilimler Meslek Yüksekokulu,
Ote, Lokanta ve İkram Hizmetleri Bölümü, Aşçılık Programı, Sivas*

Dr. Öğr. Üyesi Tuğba DEDEBAŞ

*Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bolvadin Meslek Yüksekokulu,
Gıda Teknolojisi Bölümü, Afyonkarahisar.*

ÖZET

Köfte, genellikle dana, tavuk eti ve balıktan yapılan popüler yiyeceklerden birisidir. Fakat beslenme ve sağlık gibi çeşitli nedenlerden dolayı son yıllarda tüketiciler tarafından hayvansal gıdalar ve bu gıdaları içeren besinlerin yüksek oranda yağ ve kolesterol içerdiğinden için etin yerini bitkisel bazlı ürünlerle değiştiren vejetaryen tüketim modeliyle sağlıklı bir yaşam tarzı uygulamaktadır. Vejetaryen beslenme hayvansal ürünler tüketmeyen ancak bitkisel ürünler tüketen kişi içeren beslenme şeklidir. Bu beslenme şeklinde hayvansal proteinlerin yerine soya fasülyesi, bezelye ve tofu yüksek protein içeriğine sahip bitki bazlı ürünler kullanılmaktadır. Ancak soya fasulyesinden elde edilen mevcut ticari bitki proteinleri işlevsel olarak iyi olmasına ve önemli bir ticari ilerleme kaydetmesine rağmen, soya unundan üretilen ürünlerde viskoelastik bir ağ oluşturamadığından dolayı tek başına et analogları üretmek için gerekli olan yapışkanlık ve yumuşak bir çiğnenebilirlik sağlayamamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada soya ununa ve farklı tohum unları ilave edilerek hazırlanan vegan köfterlerin tekstürel ve duyuşal özellikleri değerlendirilmiştir. Duyuşal değerlendirme kapsamında tüketicilere köftelerin sertliği, tadı, rengi ve genel beğenirlik kriterleri sorulmuştur. Vegan köftelerin duyuşal değerlendirilmesinde çok kriterli karar verme tekniklerinden SAW (Simple Additive Weighting) tekniğı kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda farklı tohum unlarının vegan köfte üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Vejetaryen beslenme, Köfte, Tahıl unları, Tekstürel özellikler

ABSTRACT

Meatballs are one of the popular foods usually made from beef, chicken and fish. However, for various reasons such as nutrition and health, in recent years, consumers have been implementing a healthy lifestyle with a vegetarian consumption model, replacing meat with plant-based products because animal foods and foods containing these foods contain high levels of fat and cholesterol. Vegetarian nutrition is a diet that includes people who do not consume animal products but consume plant products. In this form of nutrition, plant-based products with high protein content such as soybeans, peas and tofu are used instead of animal proteins. However, although existing commercial plant proteins derived from soybeans are functionally good and have made significant commercial progress, they alone cannot provide the stickiness and soft chewiness required to produce meat analogs because they cannot form a viscoelastic network in products produced from soy flour. Therefore, in this study, the textural and sensory properties of vegan meatballs prepared by adding soy flour and different seed flours were evaluated. Within the scope of sensory evaluation, consumers were asked about the hardness, taste, color and general liking criteria of the meatballs. SAW (Simple Additive Weighting) technique, one of the multi-criteria decision-making techniques, was used in the sensory evaluation of vegan meatballs. This study showed that different seed flours can be used in vegan meatball production.

Keywords: Vegetarian nutrition, Meatballs, Cereal flours, Textural properties

GİRİŞ

Dünya genelinde birçok alanda olduğu üzere beslenme alışkanlıkları ve davranışlarında değişimler söz konusu olmaktadır. Değişen dünya düzeni ve oluşan yeni trendler beslenme davranışları ve günlük diyet içeriklerinin değişmesine neden olmaktadır. Öte yandan yaşanan sağlık sorunları ve son dönemelerde artan alerjik reaksiyonlarda bireylerin özel beslenme gereksinimleri oluşmasını sağlamaktadır. Bu kapsamda vegan, vejeteryan, peerketeryan gibi beslenme davranışları ortaya çıkmıştır. Vegan beslenen bireyler hayvansal herhangi bir ürün grubunu tercih etmemektedir. Bu anlamda yumurta, bal ve süt türevi ürünleri tüketmeyen bireylerde protein açısından sorunlar oluşmakta ve akabinde hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Bu durum sonucunda vegan beslenen bireyler için bitkisel protein kaynakları araştırılmakta ve yüksek protein içeren bitkisel ürün tüketimi önerilmektedir ([Kyriakopoulou, Dekkers, & van der Goot, 2019](#)).

Soya ülkemizde tüketimi yaygınlaşan yüksek protein içeriği ve değerli yağlarca zengin olması nedeniyle oldukça faydalı bir üründür. Soya unu ise genellikle yağ ya da protein bileşenleri soyadan ekstrakte edildikten sonra un haline getirilen bir üründür fakat bu haliyle bile bitkisel ürünler içerisinde oldukça faydalı bir kaynaktır. Bu nedenlerle son dönemlerde özellikle et ikamesi olarak soya ve türevleri kullanılmaktadır (Liu ve Limpert, 2004).

Kişniş (*Coriandrum sativum L.*) dünyanın en eski tarihlerinden itibaren baharat olarak kullanılan bitki çeşididir. Bitkinin yaprakları odunsu bölümleri ve tohumları tüketilebilmektedir. Özellikle tohumları yüksek oranda uçucu yağ ve protein içermektedir. Geniş kullanım alanı bulan kişnişin antiinflamatuvar, analjezik ve antibakteriyel etkileri bilinmekte ve tıbbi amaçlarla da kullanılabilir (Ulutaş Deniz ve ark., 2018).

Hardal tohumu diğer tohumlar gibi fenolik ve antioksidan bakımından zengin, sağlık açısından olumlu etkileri olan, yüksek oranda protein ve yağ içeren bir üründür. Baharat olarak tüketimi yaygın olan hardalın tıbbi amaçlı kullanımında söz konusu olmaktadır (Yıldız Turp ve ark., 2016). Hardal tohumlarında yağ oranının %38-44 aralığında olduğu bilinmektedir (Sindhu ve ark., 2012).

Bu çalışmanın amacı vegan bireyler için alternatif ürünler geliştirmektir. Bu kapsamda soya unu bazlı, kişniş ve hardal tohum unlarıyla zenginleştirilmiş vegan köfteler üretilmiş ve ürünler duyuusal-tekstürel açıdan incelenmiştir.

MATERYALVE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan soya unu (Doğal Ltd. Şti), kişniş ve hardal tohum unları Tazemiz (Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

Yöntem

Vegan Köfte Üretimi

Vegan köfte üretiminde 85 gr soya unu, 60 ml zeytinyağı, 32 gr kişniş ya da hardal tohumu, 15 gr baharat karışımı (karabiber, kırmızı biber, kimyon), 100 ml su karıştırılıp, yoğrulmuştur. Elde edilen köfteler fırında ve tavada pişirilmiştir. Fırın pişirmede köfteler 200 °C'de 30 dk fırında tutularak pişirilirken tavada kızartmada ise sıcak tavada zeytinyağında 10 dk. arkalı önlü pişirme şeklinde hazırlanmıştır. Şekil 1'de pişmiş vegan köfte örnekleri görülmektedir.



Şekil 1. Vegan köfte örnekleri (1.Kızartma pişirme hardal unlu, 2.Kızartma pişirme kişniş unlu, 3.Fırın pişirme hardal unlu, 4.Fırın pişirme kişniş unlu)

Tekstür Analizleri

İki farklı tohum unu ile üretilen vegan köftelerin tekstür profil analizi, tekstür analiz cihazı (T.A.HD Plus Stable Micro Systems, İngiltere) (P/36R silindirik prob) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizde test konfigürasyonu; ön test hızı 1 mm/s, test hızı 5 mm/s, gerilme oranı % 75 ve gerilme kuvveti 5 g olarak ayarlanmıştır. Vegan köftelerin sertlik ve kırılabilirlik değerleri analiz sonucunda belirlenmiştir.

Duyusal Analizler

Vegan köftelerin duysal analizleri, görünüş, renk, tat, koku, tekstür ve genel beğeni başlıkları altında 30 eğitimli paneliste yaptırılmıştır. 1-9 puan skalası ile yapılan değerlendirmelerde 1 en az beğenilen-9 en çok beğenilen sıralaması uygulanmıştır. Analiz öncesi panel hakkında bilgilendirilen panelistler arka arkaya 4 vegan köfte örneğini incelemiş ve değerlendirmelerini yapmışlardır.

SAW Uygulaması

SAW uygulaması 6 kriter ve 4 alternatif üzerinden duysalda yapılan değerlendirmeler ile en beğenilen ürünün belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir.

SAW uygulaması aşağıdaki işlem basamakları ile gerçekleştirilmektedir.

1.Aşama; Karar matrisinin oluşturulması ($m \times n$). Bu çalışmada duysal analiz parametreleri içinden seçilen 6 kriter ve 4 alternatif bulunmaktadır.

2.Karar matrisinin normalize edilmesi;

$$rij = \begin{cases} \frac{x_{ij}}{\max x_{ij}} & i=1, \dots, m; \quad j=1, \dots, n \\ \frac{\min x_{ij}}{x_{ij}} & i=1, \dots, m; \quad j=1, \dots, n \end{cases}$$

3.Alternatiflerin tercih değerinin hesaplanması;

$$S_i = \sum_{j=1}^m w_j r_{ij}$$

4.Ağırlıklandırılmış normalize edilmiş alternatiflerin toplamı en çok tercih edilen ürünü belirlenmesini sağlamıştır.

SONUÇ

Tekstür Analizleri

Vegan köfte örneklerinin tekstür analiz sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Kişniş ilaveli köfte örneklerinin daha sert olduğu görülürken fırın pişirme uygulamasının köfte yüzeyinde kabuk oluşturması nedeniyle daha sert köfteler oluşumunu sağladığı belirlenmiştir. Sertlik değeri adına tüm örnekler birbirinden farklı bulunurken en sert ürün KF kodu ile kişniş ile fırında pişirme tekniğiyle üretilmiş köfteler olmuştur. En yumuşak vegan köfte ise hardal tohumunu ike kızartılarak üretilen köfte olmuştur.

Tablo 1. Vegan köftelerin tekstür analiz sonuçları

Örnekler	Sertlik (N)	Kırılabilirlik (nm)
KK	532.3±2.9 ^c	12.5±5.0 ^a
HK	476.2±2.6 ^d	11.6±3.9 ^a
KF	4208.2±1.5 ^a	9.7±4.1 ^b
HF	2606.4±2.8 ^b	13.9±3.9 ^a

Örneklerin kırılabilirlik değerleri incelendiğinde ise sadece KF kodu ile kişniş ve fırın pişirme uygulamasıyla üretilen köftenin farklı olduğu diğer örneklerin kırılabilirlik değerlerinin aynı olduğu görülmüştür.

Duyusal Analizler

Vegan köftelerin duyuusal değerlendirilmelerinde tat ve görünüş kriterlerinin sonuçları Şekil 2’de verilmiştir. Tat kriterinin değerlendirmesinde en yüksek puanı KF örneği alırken en az beğenilen HK örneği olmuştur. Benzer şekilde görünüş değerlendirmesinde en çok tercih edilen HK en az tercih edilen ise KF örneği olmuştur.



Şekil 2. Vegan köftelerin tat ve görünüş duyusal değerlendirmeleri

Şekil 3’de vegan köftelerin tekstür ve renk duyusal değerlendirmeleri görülmektedir. Tekstür ve renk değerlendirmesinde en tercih edilen KK örneği olurken en az beğenilen KF örneği olmuştur.



Şekil 3. Vegan köftelerin tekstür ve renk duyusal değerlendirmeleri

Şekil 4’de koku ve genel beğeni başlıklarında vegan köftelerin değerlendirmeleri yer almaktadır. Koku kriterinde en beğenilen ürün KK en az beğenilen ürün ise HK örneği olmuştur. Öte yandan genel beğeni başlığında ise kişişikle üretilen KK örneği en çok tercih edilen ürün olmuştur.



Şekil 4. Vegan köftelerin koku ve genel beğeni değerlendirmeleri

SAW Uygulamas

SAW uygulamasında ilk aşama normalize karra matrisi oluşturulmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. Normalize karar matrisinin oluşturulması

	Tat	Tekstür	Koku	Görünüş	Renk
HK	0.234	0.260	0.241	0.269	0.248
KK	0.251	0.267	0.265	0.250	0.255
HF	0.240	0.240	0.235	0.244	0.248
KF	0.275	0.233	0.259	0.238	0.248

İkinci aşamada ise ağırlıklandırılmış karra matrisi oluşturulmuş ve toplamda en yüksek değeri alan ürün en çok tercih edilen ürün olarak değerlendirilmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Ağırlıklandırılmış normalize karar matrisi

	Tat	Tekstür	Koku	Görünüş	Renk	Toplam	Sıra
HK	0.081	0.070	0.046	0.031	0.019	0.166	2
KK	0.087	0.072	0.051	0.029	0.020	0.171	1
HF	0.083	0.065	0.045	0.028	0.019	0.157	4
KF	0.095	0.063	0.050	0.027	0.019	0.159	3

Tablo 4’de görüldüğü üzere SAW uygulaması sonucunda en çok tercih edilen ürün olarak KK örneği belirlenmiştir, 2. sırada HK, 3.sırada KF ve en az tercih edilen ürün olarak 4.sırada HK örneği yer almıştır.

Tartışma-Öneri

Yapılan çalışma neticesinde vegan ürün gruplarında yenilikçi yaklaşımlara çok ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Özellikle bu tarz beslenmeler tercih edilen bireylerin hem duyuşal açıdan beğenebilecekleri hemde besinsel açıdan destekleyici ürün çeşitliliğine ihtiyaçları bulunmaktadır. Yüksek protein ve yağ içeriği ve sahip oldukları fenolik ve antioksidan maddeler ile tohum unları oldukça değerli ürünlerdir. Vegan köfte üretiminde kullanılan kişniş ve hardal tohumları ürün yapısında olumlu etkiler oluşturmuştur. Özellikle kişniş ilavesi ve kızartma teniğiyle üretilen köfteler oldukça beğenilmiştir. Bu aşamadan sonra vegan köfte ürün formülasyonunda aromatik bileşenler eklenebilir, pişirme teknikleri farkının oluşturduğu yağ asidi kompozisyon değişimi gibi etkiler çalışılabilir ve mevcut ürün formülasyonu güncellenebilir. Ayrıca tohum unları farklı çalışmalarda ürün formülasyonlarında değerlendirilebilir.

Kaynaklar

Kyriakopoulou, K., Dekkers, B., van der Goot, A.C., 2019. Plant-Based Meat Analogues, Editor(s): Charis M. Galanakis, Sustainable Meat Production and Processing, Academic Press, 103-126.

Liu, K., Limpert, WF. 2004. Soy flour: varieties, processing, properties, and applications. In Soybeans as Functional Foods and Ingredients, K. Liu, (ed). pp.101-120, AOCS Press, Champaign, IL, USA.

Sindhu, S., Maya, P., Indira, T., N., 2012. A method for preparation of mustard (Brassica juncea) powder with retained pungency and reduced bitterness. LWT-Food Science and Technology 49: 42-47.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Ulutaş Deniz, E., Yeğenoğlu, S., Sözen Şahne, B. 2018. Gençler Özkan AM. Kışniş (*Coriandrum sativum L.*) Üzerine Bir Derleme. Marmara Pharm Journal. 22 (1) : 15-28.

Yıldız Turp, G., Reçber, B., Gençoğlu, K. 2016. Köfte Üretiminde Hardal, Çörek Otu ve Kışniş Tohum Unları Kullanımının Depolama Süresince Bazı Ürün Özellikleri Üzerine Etkileri. Akademik Gıda 14(3), 247-255.

INVESTIGATING PRODUCT QUALITY IN POTATO CRISP VIA HEAT TRANSFER

Lecturer Dr. Ozgur Oztuna Taner

Aksaray University, Aksaray, Turkey.

ORCID ID. 0000-0001-7867-5540

ABSTRACT

The heat transfer (HT) quality of potato crisp (PCR) is the subject of this study. Finding and adjusting certain process variables and conditions can increase efficiency and decrease waste. This study emphasizes the mass balance and the convection of the heat transfer. In this study, the mass exponential slope equation was found to be $y = 0.2683 e^{0.1052x}$ and $R^2 = 0.9864$ as well as the efficiency exponential slope equation as $y = 0.1304 e^{0.0873x}$ and $R^2 = 0.9868$ ($p < 0.05$). The true density exponential slope equation was determined as $y = 1199.7 e^{0.061x}$ and $R^2 = 0.9688$ as well as the porosity exponential slope equation as $y = 0.2968 e^{0.0389x}$ and $R^2 = 0.9849$ ($p < 0.05$). The range of possible values for the convective HT coefficient is 2659.1 to 239.3 $\left[\frac{W}{m^2K} \right]$ over a time interval of 500 [s]. These results have also opened new avenues for product development and innovation. These new innovative approaches can optimize the PCR process by employing HT as a guide, resulting in enhanced efficiency and reduced waste. In the future, some studies can be conducted by exploring new options for improving product quality, reducing waste, and innovating in the food industry.

Keywords: potato crisp (PCR); heat transfer (HT); food industry; product quality.

Introduction

Crisping is an essential activity in the food industry, and HT is critical for determining the quality of the end product. The many approaches available for assessing product quality via HT and their implications for the food industry are explained in this presentation. The food processing industry is constantly seeking methods to improve the quality and consistency of its products. Product quality in PCR can be difficult to maintain and can vary greatly depending on the precise conditions and procedures employed. It can acquire insights into process quality, consistency, and efficiency by studying the product quality using HT. Product quality is vital to customer satisfaction and the establishment of a solid reputation for quality and excellence. Improving product quality can minimize waste and optimize production operations. In an increasingly congested market, high-quality items can provide a competitive advantage. HT (conduction) between the potatoes and the hot surface of the frying oil transfer's heat. Hot oil currents swirl around potatoes, delivering heat to the entire surface (convection), resulting in a consistently crispy finish. The tremendous heat of the oil radiates into the surface of potatoes, creating a variety of physical and chemical changes that affect the quality of the finished product.

A lot of energy, water, and packaging materials are used up by the food and drink sector. There is a lot of waste from these inputs. As a result of globalization, energy prices are steadily rising. The food industry is always on the lookout for new ways to cut costs without sacrificing quality, profitability, or output. They can help slow the rate of energy resource depletion and cut pollution and greenhouse gas emissions by making their energy use more efficient [1]. Governments and international organizations are putting more and more pressure on businesses to reduce wasteful use of resources [2].

Continuous frying systems use it extensively, which uses a lot of energy. Furthermore, there are numerous interrelated variables. Moreover, intricate mechanisms of heat and mass transfer are involved. Improving product quality and reducing energy consumption are both possible outcomes of better control over these processes. A typical technique in the food industry is frying. Another

major component of the total production cost of fried food products is energy costs, as this process consumes a substantial amount of energy. The food is either left floating in the hot oil or cooked all the way through when frying. Another name for this is deep-frying. As a result, the oil is heated quickly, which causes the food to undergo a process of rapid dehydration. [1]. Direct heating systems for both process and space heating and fuel-fired boilers account for about 68% of the total energy consumed during food production. Electric motors account for 16% of total electrical energy consumption, electric heating for 8%, cooling for 6%, and air compressors for 2% [2]. Methods such as process integration, heat recovery, and enhanced equipment and unit operations can all contribute to greater energy efficiency. A lot of effort has gone into developing and researching these areas in the past few years. The term "process integration and optimization" describes a set of methods that can be applied methodically to help find and replace process steps in big processing plants that waste energy and resources. Energy quality and energy losses can be studied in complex systems using exergy analysis, which is based on the Second Law of Thermodynamics. This makes it easier to figure out where energy savings are possible [3].

Among the world's most popular vegetables, the potato (*Solanum tuberosum*) ranks high in consumption. This edible nightshade tuber is starchy and full of flavor (Solanaceae). Although it originates in South America, the potato is a perennial plant that is found nearly all over the globe. Vitamin C, vitamin B1, and minerals abound in potatoes, which are also very digestible [4]. Convection moves heat from the frying area to the potato's surface, and conduction moves heat from the surface to the interior as the potato is fried. First bubbles to form when potatoes are submerged in frying medium are the result of the expansion of the tiny amount of air within the potato tissue. Wet bulb temperature is reached when the surface of the potato starts to evaporate water. Evaporation centers out and forms a crust on top as frying time goes on. The oil's temperature is equal to the surface temperature of the potatoes after some time. In many cases, such as pool boiling and flow boiling, researchers have looked at how the bubble state affects the h value. Natural convection, core boiling, partial film boiling, and film boiling are the stages that the pool boiling theory outlines as the temperature differential between the heat source and the liquid saturation temperature increases. In order for the bubbles to grow to a sufficient size, pockets of vapour form in certain places as nucleation takes place. Their separation and subsequent upward flow is caused by the buoyancy force. This method is comparable to frying, with the exception that steam is produced by the potato itself, not by the heating medium. Evaporation conditions are always changing due to changes in food temperature and water content; thus, a steady state is impossible to achieve. The formation of bubbles is influenced by a multitude of factors that change when the water content drops, including surface roughness, wetting angle, number of nucleation sites, and internal pressure [5].

More than 80% of the energy is transferred into the frying process of potato chips, so optimizing the design and controls to minimize heat input to the potato slices and reduce thermal losses is the main goal in terms of energy savings. Frying is a complicated process that can be optimized by keeping frying times short, maintaining high product quality, and keeping costs reasonable [3].

In order to gain a better understanding of how potato crisps soak up oil while frying, Southern et al. [6] set out to differentiate between oil absorbed during and after frying. In contrast to crisps cut into ridges, whose moisture-oil relationship is more closely tied to the trend of their temperature-time curve during frying, flat-cut crisps have a moisture-oil relationship that is essentially linear within the range of 0-0.4 oil content on a dry basis [6]. Wu et al. [7] studied the impact of controls on the moisture and oil content, two critical product qualities, by simulating the dynamic behavior of a complex continuous frying system. A conjugate 2-D transient model of the fryer was utilized to establish correlations for oil and moisture content [7]. The model was based on the main fryer control variables, which included feed oil temperature, potato mass throughput, fryer paddle speed, and crisp take-out speed. The model took into consideration the impacts of a variable oil convection HT coefficient [8], and experiments were carried out at oil temperatures of 170, 180, and 190 °C to verify the model's predictions.

The combustor, heat exchanger (HE), and fryer are the three main parts of a PCR fryer, and their performance was evaluated using this method [9]. Through the use of exhaust heat recovery and optimization of other operational and management factors, like exhaust gas recirculation, the frying

oil is heated from the exhaust gases via the HE, which can be enhanced [10]. The frying oil is heated by combustion gases that are produced when a gas burner in the combustor burns natural gas with fresh air and off-gas (fryer vapors). These gases then go through a heat exchanger and are recirculated through the fryer [11]. Using mass and HT, Baumann and Escher [12] investigated how slice thickness affected PCR yield and composition. The quality of potato crisps is affected by both the quantity of moisture and the heat transfer rate, according to the results in the literature [13–15]. As a result, HT is crucial for determining the quality of food goods in the food industry. By better understanding and utilizing HT, new HT technology can improve efficiency, customer satisfaction, and innovation in the potato chip manufacturing process.

Potential for Optimizing Potato Crisping Process

The desired taste, texture, and color of potatoes can be achieved by optimizing the potatoes. Furthermore, the system's predictive algorithms help ensure that the potatoes are crisp and flavorful. Therefore, although HT affects the taste, texture, and color of potatoes, it is critical to the success of the potato-crisping process. In general, this study analyzes the stages of the PCR process from the selection of raw potatoes to crisps using HT estimation calculations.

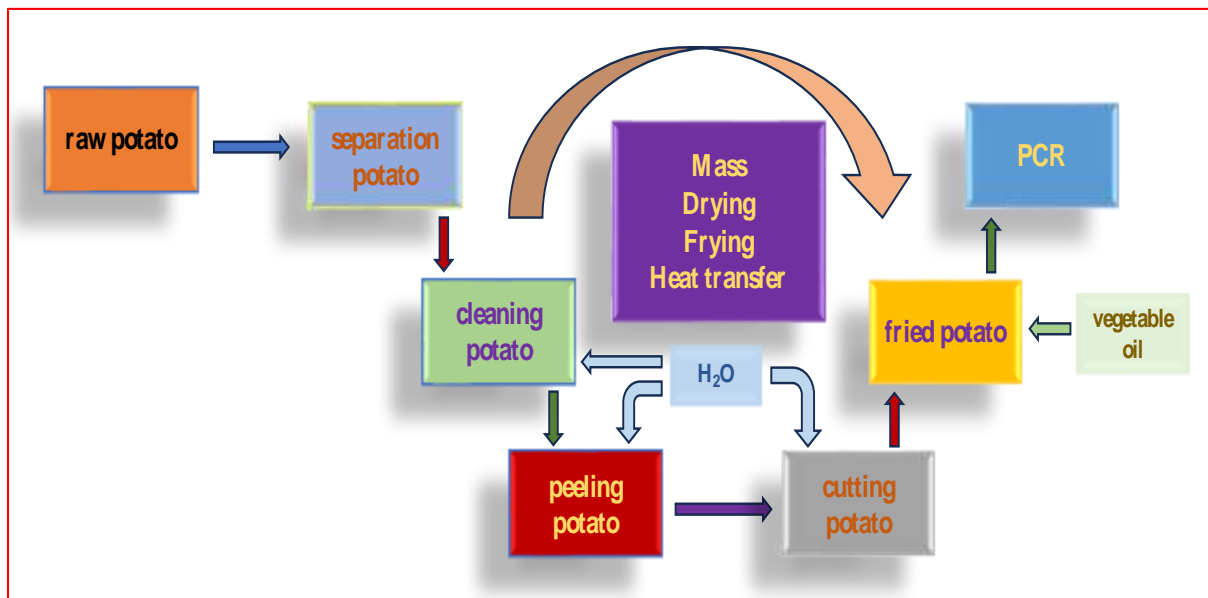


Figure 1. PCR process from selection of raw potatoes to crisps

From the broad scope of raw potato selection to the specificity of chip selection, the PCR procedure is depicted in Figure 1. These processes are as follows: raw potato; separation potato; cleaning potato with water; peeling potato with water; cutting potato with water; fried potato; and PCR product based on mass, drying, and frying via heat transfer, as shown in Figure 1.

Methods for Estimating Mass and Heat Transfer with Parameters

The methods of the PCR process can be estimated from mass and heat transfer with parameters. The mass and HT can be computed from equivalents according to the thermodynamic law equations. The water boiling temperature of PCR, whose boiling point starts to deviate from 100 °C, can be calculated using Eq. (1) to Eq. (3) as follows [16].

$$m_{i,w} [g] = m_{i,pdb} [g] - m_{o,pda} [g] \quad (1)$$

$$m_{r,wf} [g] = m_{s,pf} [g] - m_{o,pda} [g] \quad (2)$$

$$\eta_{r,wf} [\%] = \frac{m_{r,wf} [g]}{m_{i,w} [g]} \quad (3)$$

where $m_{i,w}$ is the mass of the initial water [g], $m_{i,pdb}$ is the initial PCR mass before drying [g], $m_{o,pda}$ is the PCR mass after drying in an oven [g], $m_{r,wf}$ is the mass of the water remained after partial frying [g], $m_{s,pf}$ is the PCR mass when frying stopped [g], and $\eta_{r,wf}$ is the mass of the water remaining after partial frying [%].

The moisture content of the PCR can be obtained by estimating the mass loss after drying according to the 5 scenario estimations. Therefore, the bulk density (BD) can be used to determine the mass of de-oiled and bulk volume data by estimating the scenario study. BD can be computed using Eq. (4) [17]:

$$\rho_{BD} \left[\frac{kg}{m^3} \right] = \frac{m_e [kg]}{V_{BD} [m^3]} \quad (4)$$

where ρ_{BD} is the BD of the estimation data $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$, m_e is the mass of the de-oiled [kg], and V_{BD} is the BD volume of the scenario data $[m^3]$.

The true volume of pre-mass PCR data can be selected from scenario mass according to the estimation data, as the true density (ρ_R) and porosity (ϕ_{PCR}) of the PCR can be estimated from Eq. (5) to Eq. (6) as follows [17]:

$$\rho_R \left[\frac{kg}{m^3} \right] = \frac{m_R [kg]}{V_R [m^3]} \quad (5)$$

$$\phi_{PCR} [-] = 1 - \frac{\rho_{BD}}{\rho_R} \quad (6)$$

where V_R is the BD volume of the true $[m^3]$.

The difference of the diameter (ΔD_{PCR}) and thickness (ΔL_{PCR}) degree can be computed for the PCR process from Eq. (7) to Eq. (8) as follows [17]:

$$\Delta D_{PCR} [\%] = \frac{D_{i,PCR} [m] - D_{f,PCR} [m]}{D_{i,PCR} [m]} \quad (7)$$

where $D_{i,PCR}$ is the PCR initial diameter [m], and $D_{f,PCR}$ is the PCR diameter [m] at fried time.

$$\Delta L_{PCR} [\%] = \frac{L_{i,PCR} [m] - L_{f,PCR} [m]}{L_{i,PCR} [m]} \quad (8)$$

where $L_{i,PCR}$ is the PCR initial thickness [m], and $D_{f,PCR}$ is the PCR thickness [m] at fried time.

The coefficient of the convective heat transfer (h_{PCR}) can be obtained for the PCR production between the surface and the oil from Eq. (9) as follows [17]:

$$h_{PCR} \left[\frac{kW}{m^2K} \right] = DR \left[\frac{kg}{s} \right] \frac{\Delta h_{w,vap} \left[\frac{kJ}{kg} \right]}{A_{PCR} [m^2] \times (T_{oil} - T_{PCR,oil}) [K]} \quad (9)$$

where DR , which is the rate of the drying for the PCR $\left[\frac{kg}{s} \right]$, is equivalent to $\frac{dm_{DR}}{dt_{DR}}$, $\Delta h_{w,vap}$, which is the heat of the water vaporization for the process of the fried $\left[\frac{kJ}{kg} \right]$, can be 2.473 [MJ/kg] (at 1 atm pressure), A_{PCR} , which is the surface area of the PCR, is equivalent to $\pi(R_{PCR})^2$, R_{PCR} is the PCR radius at a time [m], T_{oil} is the variations of the oil temperature [K], and $T_{PCR,oil}$ is the PCR oil interface [K].

In this study, the results of PCR heat transfer were calculated in terms of mass balance and other parameters, and important points in the PCR process were identified. This study highlights the points where heat transfer plays a role in the PCR process.

Results and Discussions

The results of PCR heat transfer were ascertained using mass balances and other parameters, and the key steps in the PCR process were identified. Thus, this study emphasizes the importance of heat transfer in the PCR process. The mass of the PCR was chosen as 0.006 [kg], the diameter was 0.05 [m], and the thickness was 0.001 [m] in this study, and convection heat transfer modeling was used.

For the thermal process application, a 500 [s] process was provided, and assumptions were made based on the literature, with a potato water content of nearly 80%, dry matter content of approximately 30%, and chip moisture content of approximately 1.5 % [16-17].

Energy efficiency in food processing has been the subject of a great deal of research. While large corporations have been sluggish to implement energy efficiency measures, small and medium-sized businesses can reduce expenses by 20% [18]. It is possible to enhance the efficiency and decrease the energy waste of current applications.

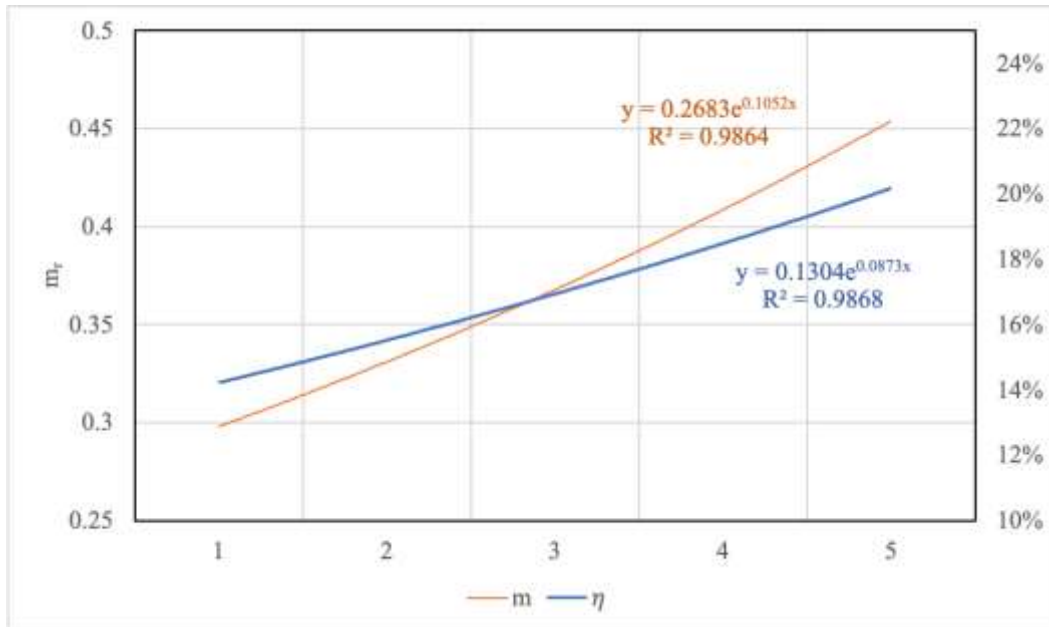


Figure 2. Mass and efficiency of the water remained after partial frying

Figure 2 shows the correlation between the mass and efficiency of water remaining after partial frying. When the mass exponential slope can be defined the equation as $y = 0.2683 e^{0.1052x}$ and $R^2 = 0.9864$, the efficiency exponential slope can be defined the equation as $y = 0.1304 e^{0.0873x}$ and $R^2 = 0.9868$ ($p < 0.05$).

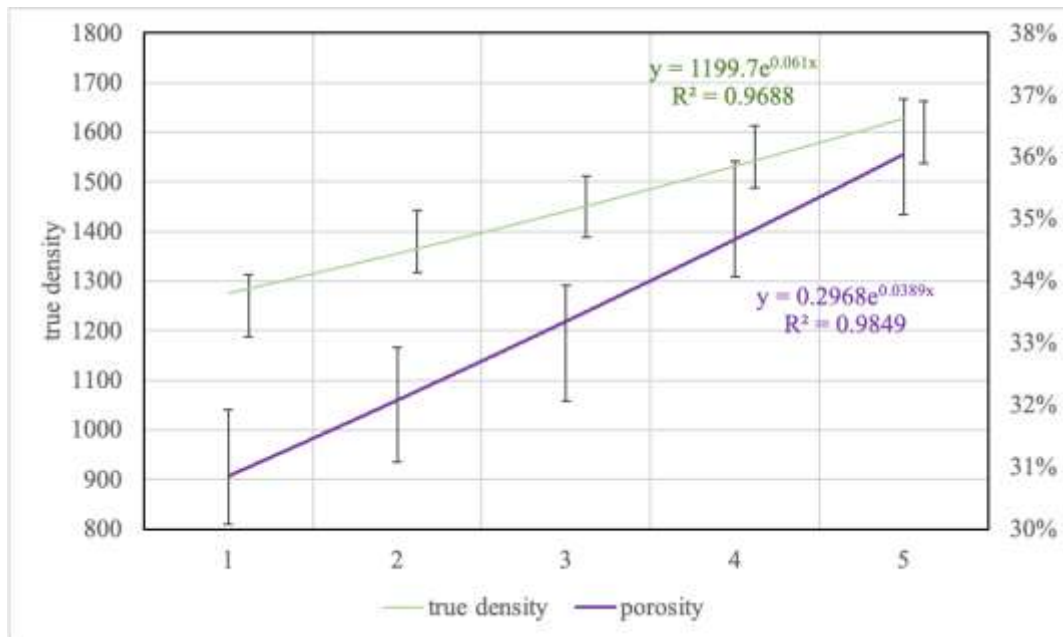


Figure 3. True density and porosity of the PCR

Figure 3 illustrates the true density and porosity of the PCR. When the true density exponential slope can be described the equation as $y = 1199.7 e^{0.061x}$ and $R^2 = 0.9688$, the porosity exponential slope can be defined the equation as $y = 0.2968 e^{0.0389x}$ and $R^2 = 0.9849$ ($p < 0.05$).

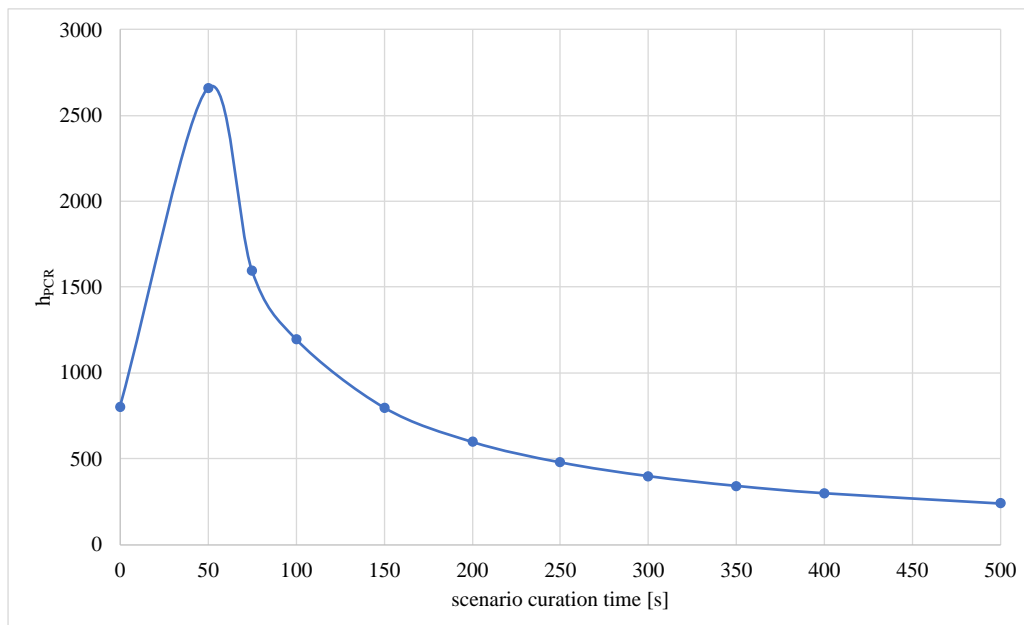


Figure 4. The coefficient of the convective heat transfer (h_{PCR}) for the PCR production

Figure 4 depicts the convective HT coefficient (h_{PCR}) for PCR production by scenario curation time [s]. The PCR product simulation study was used to estimate the convective heat transfer coefficient in the chip-frying process. Thus, this study demonstrates that accurate and appropriate analyses can be performed using this type of data when put into practice.

In Figure 4, the convective HT coefficient can be changed from 2659.1 to 239.3 $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$ during time as 500 [s], respectively. According to the literature, the maximum convective heat transfer coefficient of PCR during vacuum frying dropped significantly from 2650 to 250 $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$. Maximum values of the HT coefficient varied at different time intervals between 443 and 750 $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$, contingent on the oil temperature and potato geometry [5]. Based on the frying temperature, Yagua and Morea [17] found that the convective heat transfer coefficient reaches its maximum between 2200 and 2650 $\left[\frac{W}{m^2K}\right]$.

As a result, this study encourages the application of constructed, modelled, and simulated data for PCR. This study also established that the prediction of the HT coefficient by convection is the focus of this study.

Conclusions

The heating conditions and texture characteristics were explored in depth to determine the effect of HT on PCR quality. The findings showed that the coefficient of convective HT is essential for PCR production, whereas it provides nutrients and flavor while aiding the HT. Porosity allows fat to enter the food, resulting in PCR. A variable oil-convection HT coefficient was taken into account by the model in the experiments conducted at various oil temperatures. Various convective HT coefficient expressions can be utilized to evaluate the HT coefficient, as demonstrated by the results. The fryer's paddle speed, crisp takeout velocity, oil temperature, and potato mass throughput were all taken into account. In addition to using fossil-based gas, which has a significant impact on climate change, the research found that immersion frying can raise the calorie and fat content of food. Finding the convective HT coefficient, improving PCR's energy efficiency, and decreasing energy waste are all areas that could use more investigation in the future. This study contributes to a better understanding and clarifies the intricate PCR procedures.

Acknowledgment

This study is an original study and reveals a feasibility study for the PCR product produced in the food sector. In light of this study, it was revealed that the convection heat transfer coefficient, which can shed light on the heat transfer process with the modelling obtained with the simulated data, is effective.

Nomenclature

Abbreviations

BD	bulk density
CFD	computational fluid dynamics
CHT	conjugate heat transfer
DR	drying (rate of the moisture)
HE	heat exchanger
HT	heat transfer
IR	infrared radiation
PCR	potato crisping
PEF	pulsed electric fields

Symbols and Units

\forall_{BD}	BD volume of the scenario data [m^3]
----------------	--

V_R	BD volume of the true [m^3]
ΔD_{PCR}	difference of the diameter degree
ΔL_{PCR}	difference of the thickness degree
$D_{f,PCR}$	PCR diameter at fried time [m]
$D_{f,PCR}$	PCR thickness at fried time difference of the
$D_{i,PCR}$	PCR initial diameter [m]
h_{PCR}	coefficient of the convective heat transfer [$\frac{kW}{m^2K}$]
$L_{i,PCR}$	PCR initial thickness [m]
m_e	mass of the de-oiled [kg]
$m_{i,pdb}$	initial PCR mass before drying [g]
$m_{i,w}$	mass of the initial water [g]
$m_{o,pda}$	PCR mass after drying in an oven [g]
$m_{r,wf}$	mass of the water remained after partial frying [g]
$m_{s,pf}$	PCR mass when frying stopped [g]
$\eta_{r,wf}$	mass of the water remaining after partial frying [%]
ρ_{BD}	BD of the estimation data [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_R	true density [$\frac{kg}{m^3}$]
ϕ_{PCR}	porosity [%]

References

- [1] Wu H, Tassou S, Karayiannis T. Modelling and control approaches for energy reduction in continuous frying systems. *Applied Energy*. 2013;112:939-948. doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.084.
- [2] Wu H, Tassou S, Karayiannis T, Jouhara H. Analysis and simulation of continuous food frying processes. *Applied Thermal Engineering*. 2013;53(2):332-339. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.04.023.
- [3] Wu H, Jouhara H, Tassou S, Karayiannis T. Modelling of energy flows in potato crisp frying processes. *Applied Energy*. 2012; 89 (1): 81-88. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.01.008.
- [4] Kumar L, Prakash O. Development of FE modeling for hybrid greenhouse dryer for potato chips drying. *Journal of Food Science*. 2023;88(5):1800-1815. doi:10.1111/1750-3841.16525.
- [5] Costa RM, Oliveira FA, Delaney O, Gekas V. Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. *Journal of Food Engineering*. 1999;39(3):293-299. doi:10.1016/S0260-8774(98)00169-1.
- [6] Southern C, Chen X, Farid M, Howard B, Eyres L. Determining Internal Oil Uptake and Water Content of Fried Thin Potato Crisps. *Food and Bioproducts Processing*. 2000;78(3):119-125. doi:10.1205/096030800532851.
- [7] Wu H, Tassou S, Karayiannis T. Modelling and control approaches for energy reduction in continuous frying systems. *Applied Energy*. 2013;112:939-948. doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.084.

- [8] Southern CR, Farid MM, Chen XD, Howard B, Eyres L. Thermal validation of a simple moving boundary model to determine the frying time of a thin potato crisp. *Heat and Mass Transfer*. 2000;36(5):407-412. doi:10.1007/s002310000098.
- [9] Genc S, Hepbasli A. Performance Assessment of a Potato Crisp Frying Process. *Drying Technology*. 2014;33(7):865-875. doi:10.1080/07373937.2014.994066.
- [10] Wu H, Jouhara H, Tassou S, Karayiannis T. Modelling of energy flows in potato crisp frying processes. *Applied Energy*. 2012;89(1):81-88. doi:10.1016/j.apenergy.2011.01.008.
- [11] Wu H, Tassou S, Karayiannis T, Jouhara H. Analysis and simulation of continuous food frying processes. *Applied Thermal Engineering*. 2013;53(2):332-339. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.04.023.
- [12] Baumann B, Escher F. Mass and heat transfer during deep-fat frying of potato slices —I. Rate of drying and oil uptake. *LWT - Food Science and Technology*. 1995;28(4):395-403. doi:10.1016/0023-6438(95)90023-3.
- [13] Mestdagh F, De Wilde T, Delporte K, Van Peteghem C, De Meulenaer B. Impact of chemical pre-treatments on the acrylamide formation and sensorial quality of potato crisps. *Food Chemistry*. 2008;106(3):914-922. doi:10.1016/j.foodchem.2007.07.001.
- [14] Oh S, Ramachandraiah K, Hong G-P. Effects of pulsed infra-red radiation followed by hot-press drying on the properties of mashed sweet potato chips. *LWT - Food Science and Technology*. 2017;82:66-71. doi:10.1016/j.lwt.2017.04.023.
- [15] Gamble MH, Rice P, Selman JD. Relationship between oil uptake and moisture loss during frying of potato slices from c. v. Record U.K. tubers. *International Journal of Food Science & Technology*. 2007;22(3):233-241. doi:10.1111/j.1365-2621.1987.tb00483.x.
- [16] Gholamibozanjani G, Leong SY, Oey I, Bremer P, Silcock P, Farid M. Heat and mass transfer modeling to predict temperature distribution during potato frying after pre-treatment with pulsed electric field. *Foods*. 2021;10(8):1679. doi: 10.3390/foods10081679.
- [17] Yagua CV, Moreira RG. Physical and thermal properties of potato chips during vacuum frying. *Journal of Food Engineering*. 2011;104(2):272-283. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.12.018.
- [18] Ammar Y, Joyce S, Norman R, Wang Y, Roskilly AP. Low grade thermal energy sources and uses from the process industry in the UK. *Applied Energy*. 2012;89(1):3-20. doi:10.1016/j.apenergy.2011.06.003.

ROAD INFRASTRUCTURE FOR TOURISM IMPROVEMENT FOR THE KAZBEGI REGION IN GEORGIA

Prof. Ph.D. Petre Nadirashvili

Georgian Technical University, Faculty of Civil Engineering

Tbilisi, Georgia.

ORCID NO: 0000-0000-0000-0000

Assoc. Prof. Ph.D. Manuchar Shishinashvili

Georgian Technical University, Faculty of Civil Engineering

Tbilisi, Georgia.

ORCID NO: 0000-0000-0000-0000

Asst. Prof. Ph.D. Giorgi Chubinidze

Georgian Technical University, Faculty of Civil Engineering

Tbilisi, Georgia.

ORCID NO: 0000-0000-0000-0000

ABSTRACT

Road infrastructure for tourism improvement is primarily meant to better respond to a safe and comfortable environment for residents and tourists. Regarding roads it means new approach to achieve value for money objectives and to reduce the administrative effort for road agencies. also, for ensuring more stable funding for road maintenance and to create incentives for technical innovation and higher efficiency.

Agencies need to predict the remaining service period of a roads in order to forecast, budget, and plan for future repairs. The remaining service life concept provided a simple way to do that, often based on the design of the pavement. In the absence of other information, the design period of the road pavement might be treated as equivalent to the remaining life. For pavement management purposes, however, the as-designed road pavement is less significant than the performance and properties of the as-constructed pavement. It is important that all policy, standards and guidelines for performing asset management activities are up to date and has adopted and ratified by the government. Legal standards for asset management activities are important to estimate residual service life or life cycle cost of an asset. Without legal standards it will b mpossible to compare quality with price.

Keywords: Road network; Maintenance; Rehabilitation; Road pavement.

INTRODUCTION

Today Stepantsminda is the administrative centre of Kazbegi historical-cultural region of Georgia - "Khevi". Also, in the historic retrospect other villages in turn were performing the functions of "Khevi" ceter - "Khevi" Community Council (Council) has been arranged first in the village Satargmno, later in the villages Garbansa and Sioni. Stepantsminda history comes from the ancient period, as evidenced by the rich archaeological material discovered in 1877 that is known as "Kazbegi treasure". Treasures are dated back to First Millennium BC. About two hundred works of Achaemenid art, including a silver bowl, bronze dishes, fibulas, deer sculpture, the human image, scepter tops were among the treasure. Items are dated VI-V century BC. Treasure is considered to be one of the largest in the Caucasus region. According to one of the versions, the toponim Stepantsminda comes from the name of Georgian Orthodox monk Stephe, who built a monastery in the vicinity of the Georgian Military Highway. Khevi

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

region and Stepantsminda are mentioned in the Georgian chronicles rarely, so data on the region dated back to XVIII century are of the great importance. Officially the village "Kazbegi" was named in the Soviet period, in 1925. In 1966, the village Kazbegi received a status of township. According to the Presidential Decree No. 14 of 2006, township of Kazbegi has changed its name and was called "Stepantsminda", however, the municipality remained name Kazbegi.



Figure. 1 - Map of Georgia, with Kazbegi area

Kazbegi had the special importance from ancient times because of the roads connecting with the north neighbours. The development of the village Stepantsminda was connected with this roads. In the late middle ages this roads came under the control the local nobility. The settlements included in one daba cannot be viewed as one whole in terms of socioeconomic conditions. Stepantsminda and Gergeti generally differ considerably from other settlements of Kazbegi. While the population of Kazbegi is greatly dependent upon small-scale agriculture, only sufficient for sustenance, the population of Stepantsminda and Gergeti is benefitting considerably from the quickly growing tourism sector.

MAIN PART

The main choices for tourism improvement regarding road infrastructure should be oriented to provide a clear vision that can be integrated into the road component. Roads and streets should be designed and operated to enable safe, attractive and comfortable access and travel for all users, including pedestrians, bicyclists, motorists and public transport users of all ages and abilities.

As a result of the available information at the inception stage a number of preliminary notes have been made in order to highlight issues that may adversely impact the preparation of detail design. These issues are summarized below for further actions to mitigate the potential impacts they could have in future:

- Poor workmanship of renewed roads;
- Lack of the road maintenance;
- Damages of renewed roads pavement

Based on the above, the following conceptual notes should be taking into account:

Stepantsminda Roads

Roads of Stepantsminda can be divided into two types: Perpendicular to the military road and parallel to the military road. As an exception can be considered the new access road to hotel.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Rehabilitation of two perpendicular Roads (Stepantsminda street and Tbilisi Street) can be planned with stones bricks pavement. Parallel roads and the new access road to hotel can be planned to be rehabilitated with asphalt pavement.

The main plan for Stepantsminda roads is given bellow:



Figure. 2 – Road Types in Stepantsminda

The existing roads/streets of Stepantsminda can be divided into the two main categories (Types) and three subcategories:

- Type 1: No action is needed (Turquoise colour)
- Type 2: Full renewal
 - Type 2.1: Main Roads (Orange colour)
 - Type 2.2: Secondary Roads (Yellow colour)
 - Type 2.4: New access Road to Hotels (Purple colour)
- Type 4: Future renewal or New Roads (Grey colour)

The list of the roads/streets for each of the categories (Types) are following:

Type 1	Type 2.1	Type 2.2	Type 2.4
Giorgi Saakadze St.	Stepantsminda St.	Ilia II St.	New access Road to Hotels
V.Pitskhelauri St.	Tbilisi St.	Tabidze St.	
Baratashvili St.		K.Marjanishvili St.	
Vaja-Pshavela St.		O.Gudushauri St.	
I.Chavchavadze St.		V. Gorgasali St.	
Kostava St.		Aprili 9 St.	
Tamar Mepe St.		Old Town roads	
Ilia II St (Until V.Pitskhelauri St west)			
D.Agmashenebeli St.			
Alibegashvili St.			
Tergdaleulebi St.			
Kazbegi St.			

Table 1 - Overview of Stepantsminda roads

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

The pavement design for each of the categories can be following:

Type 1 - This classification refers to the streets where no action is not needed - either because they are in fair condition or there is a plan or renewing them within a few years.

Type 2.1 - 25 cm sand/gravel subbase with a 20 cm base made of aggregate on top of it. These layers serve as a bed for the pavement surface, made of basalt stone bricks. In order to avoid any problem with slope, the pavement is enclosed with concrete frame.

Type 2.2 and Type 2.4 - 25 cm subbase sand gravel layer, a Base aggregate layer of 15 cm and a final pavement layer made by Asphalt concrete hot mix of 4+6 cm as a road surface. The same pavement design is considered for parking places

Gergeti Roads

Conversely to the roads of Stepantsminda, the roads of Gergeti are arranged chaotically.

The main plan for Gergeti roads is given bellow:

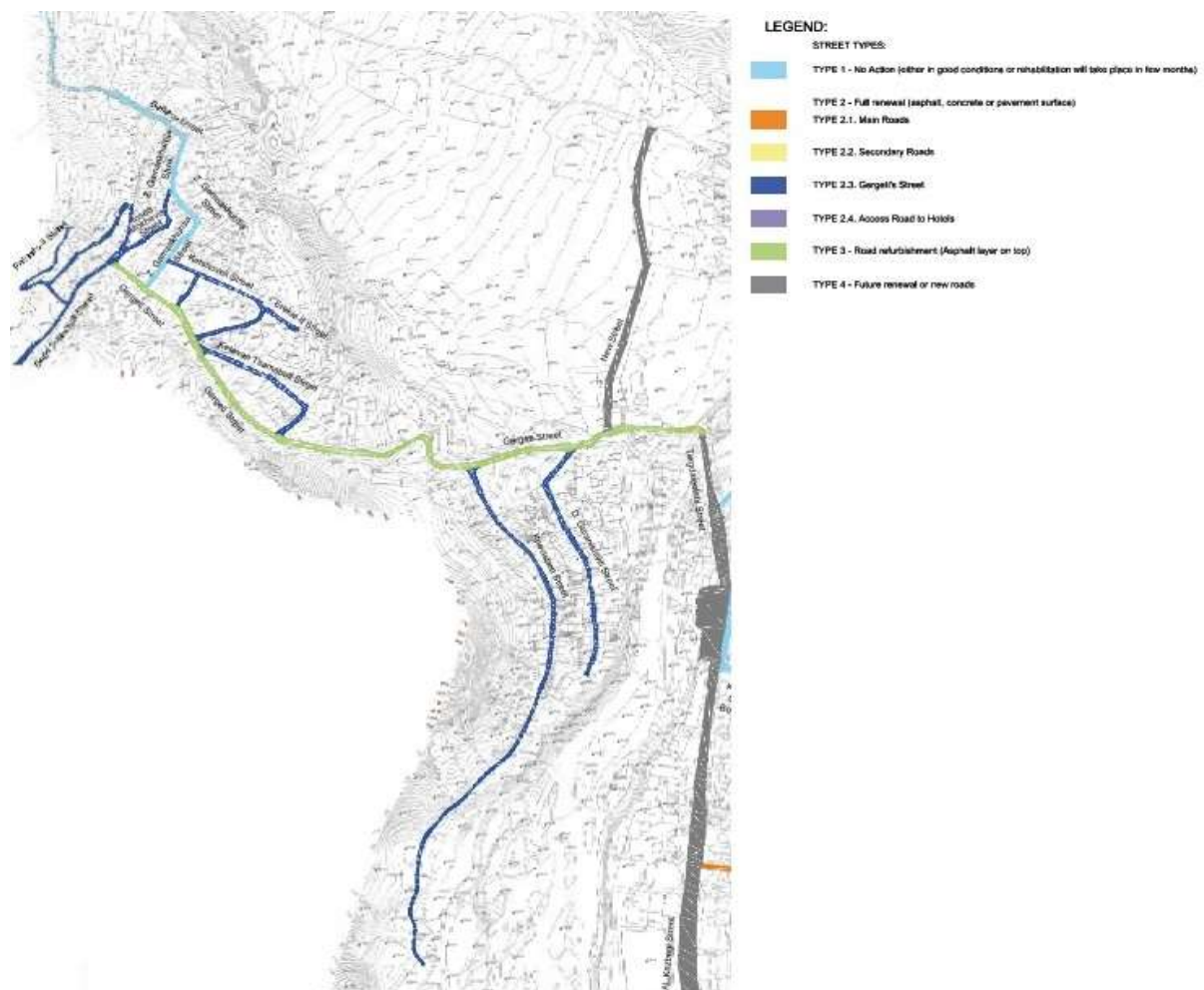


Figure. 3 – Road Types in Gergeti

The existing roads/streets of Gergeti can be divided into the three main categories (Types) and one subcategory:

- Type 1: No action is needed (Turquoise colour)
- Type 2: Full renewal
- Type 2.3: Gergeti's street (Dark Blue colour)
- Type 3: Surface renewal (Light Green colour)

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Type 1	Type 2.3	Type 3
Z.Gamsakhurdia St.	Erekle II St.	Gergeti St.
Betlemi St.	Ketskhoveli St.	
	Badri Sujashvili St.	
	Paliashvili St.	
	D. Guramishvili St.	
	Ioseb Mokheve St.	
	Ketevan Tsamebuli St.	
	Khevisberi St.	

Table 2 - Overview of Gergeti roads

The pavement design (According the typical Cross Section) for each of the categories can be following:

Type 1 - This classification refers to the streets where no action is not needed - either because they are in fair condition or there is a plan or renewing them within a few years. Some examples of this type of roads are listed below

Type 2.3 - 28 cm of concrete. This layer will lay on top of a 30 cm base surface of crashed material with CBR>80% and a 30 cm subbase sand-gravel material with a CBR>80%.

Type 3 - Main Street with reinforced concrete pavement (deteriorated) planned to be overlaid by asphalt. For the renewal a surface layer of asphalt will be placed on top of the existing concrete pavement, acting this last as a base layer.

Preliminary budget assessment

The cost estimate for rehabilitation and expansion of roads (streets) are given bellow:

Road	Type	Cost Estimate [EUR]
Stepantsminda St	Type 2.1	906,000
Tblisi St	Type 2.1	796,000
Ilia II St (After V.Pitskhehelaun St east)	Type 2.2	373,000
Tabidze St	Type 2.2	840,000
K.Marjanishvili St.	Type 2.2	140,000
O.Gudushauri St.	Type 2.2	113,000
V. Gorgasali St.	Type 2.2	151,000
Aprili 9 St	Type 2.2	178,000
Kura St	Type 2.2	83,000
Unnamed Road I	Type 2.2	65,000
Unnamed Road II	Type 2.2	49,000
Gergeti St	Type 3	222,000
Erekie II St	Type 2.3	19,000
Metshaveli St	Type 2.3	86,000
Paliashvili St	Type 2.3	144,000
Badri Sujashuili St	Type 2.3	67,000
Ioseb Mokhevis St	Type 2.3	54,000
Ketevan Tsamebuli St	Type 2.3	69,000
Khevisben St	Type 2.3	144,000

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Road	Type	Cost Estimate [EUR]
D. Guranishvili St	Type 2.3	332,000
New access road to hotels	Type 2.4	836,000
New Parking Lots		380,000
Sub-total 1		6,046,000
General items (18%)		1,088,000
Sub-total 2		7,135,000
Contingencies (10%)		713,000
Total (incl. Contingencies) excl. VAT and other duties		7,848,000

Table 3 - Cost estimate of Stepantsminda and Gergeti roads

CONCIUSION

Pavement loading for design purposes is expressed in terms of cumulative Equivalent Standard Axles (ESA). The total number of ESAs which the pavement is required to withstand during its design life. Preferability, certain calculations (including bearing capacity of existing subgrade) should be considered. Also, It is recommended Create a Stepantsminda and Gergeti roads inventory (condition rating) on the basis of a comprehensive physical survey to determine the overall condition of the roads (streets) network and identify areas that require renewal or rehabilitation.

Maintenance works are to be carried out in intervals of years, that are of large-scale, and that are aimed at preserving the structural integrity of the road. This mainly involves activities aimed at rejuvenating the road surface and carrying out repairs over long stretches of road. Maintenance of road is of a great importance in this area due to heavy winter conditions.

LITERATURE

1. ASTM D4694: Standard Test Method for Deflections with a Falling-Weight-Type Impulse Load Device, 2015;
2. ASTM E950/E950M: Standard Test Method for Measuring the Longitudinal Profile of Traveled Surfaces with an Accelerometer-Established Inertial Profiling Reference, 2018;
3. New Zealand Transport Strategy 2008;
4. Use of Spray Patching for Pavement Maintenance and Preservation, The Eleventh Annual Eastern Winter Road Maintenance Symposium & Equipment Expo, co-hosted by the FHWA, AASHTO and the New Jersey Department of Transportation, Atlantic City Convention Center New Jersey., September 6-7, 2006;
5. Guide to Total Pavement Maintenance Management System. Proceedings IPENZ Annual Conference, July 1999.
6. Nadirashvili, P., Shishinashvili, M., & Meqanarishvili, T. (2018). Knowledge and analysis of the oprc management in georgia. Theoretical & Applied Science, (6), 150-156.
7. Shishinashvili, M. T. (2018). Safety, tourism and economical development of Georgia by road network modernization. Theoretical & Applied Science, (5), 32-34.
8. Kechakmadze, M. G., Shishinashvili, M. T., & Chubinidze, G. A. (2021). IMPORTANCE OF GEORGIA ZONING BY VERTICAL CLIMATIC ZONES FOR ROAD PAVEMENT OPTIMUM DESIGN. Theoretical & Applied Science, (6), 647-649.

DIGITALISATION, SUSTAINABILITY AND CIRCULARITY IN MACHINE KNITTING

Alenka Pavko Čuden

*University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles,
Graphic Arts and design, Ljubljana, Slovenia*

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9225-5128>

ABSTRACT

The development of the textile and clothing industry, including the knitting sector, is oriented towards digitalisation, sustainability and the circular economy, as the recent International Textile Machinery Exhibition Itma 2023 in Milan clearly demonstrated. However, digitalisation must not be limited to the machine level, but must extend to the company and the entire supply chain. Previous Itma exhibitions have dealt with the challenges of digitalisation and sustainability mostly conceptually, but the latest one has approached them more concretely by offering tangible solutions that make these two areas an important part of the textile development strategy and take them to a new level. The circular economy is crucial to securing a sustainable future for industry and society. Achieving a fully circular economy in textiles, clothing and knitting requires new technical solutions and it has become clear that the move towards sustainability and a circular economy also requires the production of equipment that supports these goals. In addition, the focus on sustainability has expanded from responsible material use, waste reduction and energy consumption to social responsibility, shifting attention from machines back to humans. Instead of machine-to-machine communication, the focus is now on machine-to-human or human-to-machine communication. To return to that starting point, but at a higher level, machine learning and artificial intelligence support process optimisation, production analysis and monitoring. The paper offers an analysis of the current status, concepts and directions of development in the field of contemporary knitting.

Keywords: knitting, digitalisation, circularity, sustainability, internet of things, AI.

1 INTRODUCTION

The development of the textile and clothing industry, including the knitting sector, is oriented towards digitalisation, sustainability and the circular economy, as the International Textile Machinery Exhibition Itma 2023 in Milan clearly demonstrated.

Itma is the most important and resonant international exhibition of textile equipment, with a global focus yet directed towards Europe. In March 2022, the European Commission presented its "EU Strategy for Sustainable and Circular Textiles." The strategy aims to reduce the environmental footprint of the textile and clothing industry while recognizing the strategic importance of the textile ecosystem and the need for investment in innovation, digitisation, knowledge, and skills. It emphasizes the global dimension of the textile and clothing industry and the need to maintain equal conditions for all stakeholders, regardless of their production areas. This aligns with broader global trends promoting sustainable practices and global collaboration. In Europe, a multitude of legislative proposals related to sustainability, as well as global trade, internal market, standards, labels, etc., are under consideration. The textile industry is rapidly transitioning from an unregulated to a highly legislated and monitored sector, similar to industries like automotive and chemical, where legal frameworks are in place to promote sustainability, environmental protection, and adherence to specific standards. Euratex, the owner of Itma, is actively involved in this process. The new framework, where quality prevails over quantity and rewards innovative products, transparency, and sustainability, benefits European textile companies. The real goals and manageability, quality, compliance, and coherence of this new legal framework are crucial [1].

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

The slogan for Itma 2023 was well chosen: "Transforming the world of textiles: efficient – digital – circular." It takes into account global challenges in environmental protection, energy efficiency, resource management, and technological changes due to digitisation and artificial intelligence [2,3].

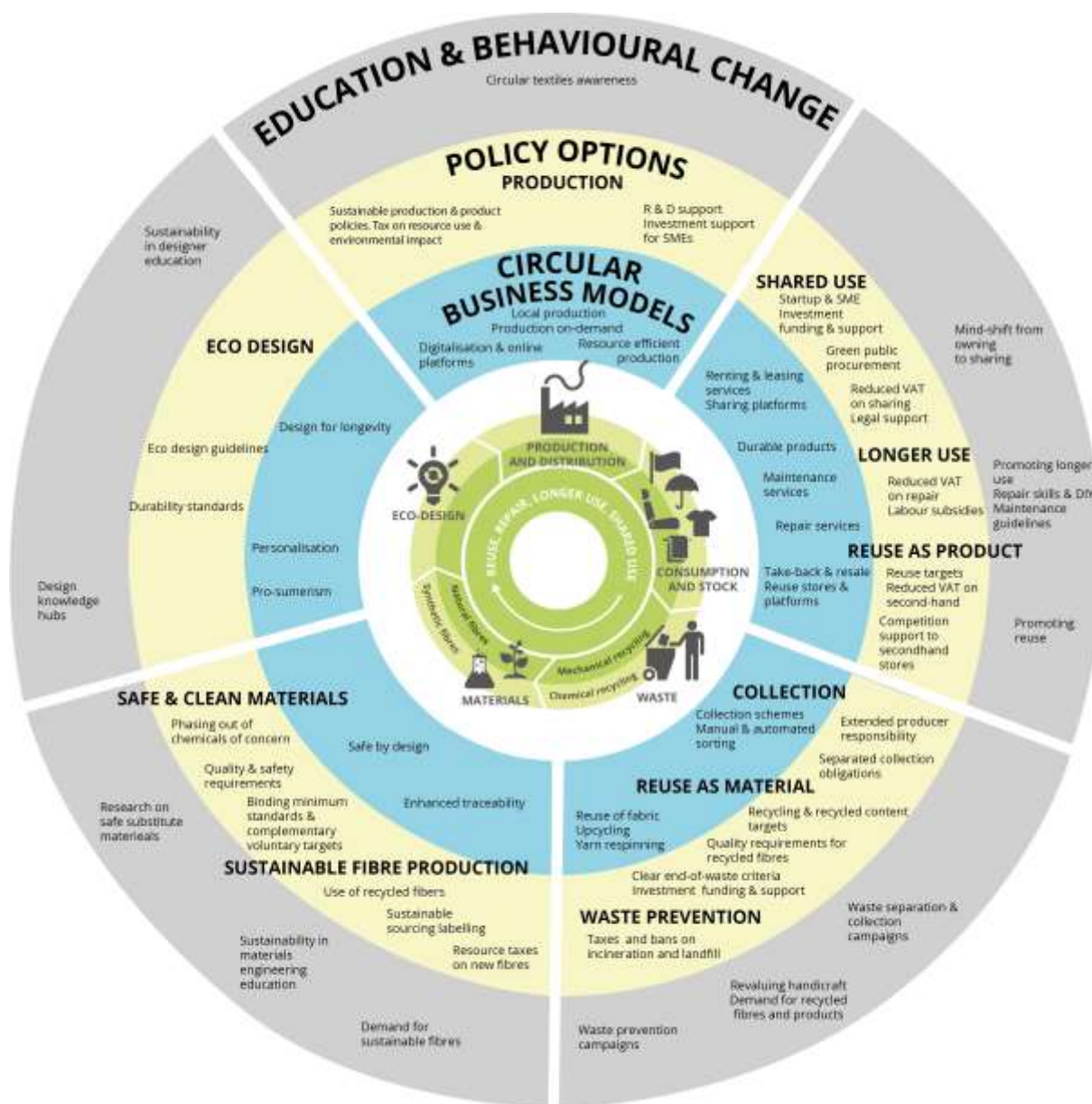


Figure 1. A new strategy for European textile and clothing sector (<https://www.technofashionworld.com/a-new-strategy-for-european-textile-and-clothing-sector-will-be-adopted-before-the-end-of-2021/>)

2 GENERAL DEVELOPMENT IN KNITTING

The development of knitting has, since the last Itma exhibition in Barcelona in 2019, followed the broader trends in the textile and clothing industry, transcending the previous focus on increasing speeds and pattern possibilities. In knitting as well, the primary emphasis has been on digitalisation and sustainability. Many solutions were presented to simplify the process of developing a new product from creative idea to the final knitted product. These solutions included software designed for designers and technologists who are not specialists in knitting.

The characteristic feature of knitting CAD/CAM/CIM systems is the "in-house" concept. Each manufacturer of knitting machinery develops its own software for designing and engineering knits and knitted fabrics. Generic software is rare, and even when available, it is mostly intended for more or less credible simulations rather than preparing control programs for operating knitting machines. Knitting machine manufacturers have brought their software closer to users by incorporating generic graphic programs. This trend was already noted at the previous Itma, with the integration of 3D simulations into design programs becoming a standard. Knitted structure can be chosen from a database library, assigned to a specific area of the knitted product, and the final product displayed in high resolution. The design process is simplified, and comprehensive and in-depth knowledge of knitting is not required for programming and simulating the knitted product.

Quality 3D simulation eliminates the need for physical prototypes, as simulations can detect errors in programming or design, allowing for digital corrections. Innovations in software solutions are inseparably linked with machine and process solutions. Simplification and user-friendliness, transferred from design software, have extended to the overall machine operation.

Knitting has been evolving in various directions recently. Advanced control systems enable precise control over process and structural parameters, leading to higher-quality products and greater traceability of production. The field of producing technical textiles is expanding, and improved yarns are used for knitting functionalised products. The use of smart and conductive fibers and the design of knits with electronic functions, such as sensors, heating elements, or wearable technology, are also significant. There is a noticeable trend towards using sustainable and environmentally friendly raw materials, such as organic cotton, wool, bamboo viscose, and recycled polyester. This aligns with the increasing demand for environmentally friendly production processes and products.

Modern knitting machines are designed for high-speed knitting, increasing production efficiency. Automatisations in various phases of the knitting process reduces manual operations and improves overall production efficiency. Knitting machines are also geared towards 3D and seamless knitting, reflecting greater flexibility in the production of knitted products and reducing waste. Manufacturers of knits and knitwear are rapidly adopting processes aligned with the circular economy [5].

In terms of knitting technology, innovations can be presented in four main categories:

- Advanced materials with a focus on sustainability and innovative, multifunctional, clothing and non-clothing technical knits and fabrics, applicable in sports, architecture, defense, protection, medicine, etc.
- The synergy of innovative materials and processes aligned with sustainability goals and circularity.
- Robotics and artificial intelligence (AI) promoting automatisations and quality control in knitting processes.
- Digital future with an emphasis on 3D digitalisation, enabling the transformation of the supply chain and creating virtual clothing to accelerate prototyping and reduce waste [5,6].

3 DIGITALISATION

Itma is, in of itself, a reflection of avant-garde and innovation. Since 2015, the key word has been "sustainability," and this year's edition was additionally focused on digitalisation. While the digitalisation in the textile industry is not a new topic, having been the theme of many previous exhibitions, the complexity of textile processes and the integration of new technologies into existing systems have proven more challenging than anticipated. Furthermore, the dynamics of development in the digital sector are exceptionally rapid, with innovations quickly becoming outdated.

Despite good technical solutions, deficiencies in user relations and the transition to a circular economy are evident in the field of digitalisation. Digitalisation should not be limited to machine-level but should extend to the company level and the entire supply chain. Previous editions of Itma mostly approached the challenges of digitalisation and sustainability conceptually, but the latest one addressed them more concretely with tangible solutions. Therefore, these two areas remain an essential part of the development strategy for textiles and clothing, reaching a new level [2-4].

At the company level, it is essential to implement comprehensive digitalisation strategies encompassing various areas such as data analysis, artificial intelligence, and the Internet of Things. This can enhance efficiency, optimise resource allocation, and enable better decision-making processes. In supply chains, the integration of digital technologies can increase transparency, traceability, and responsiveness. Blockchain technology, for example, can be used to create secure and transparent supply chain networks, ensuring the authenticity of products and materials [2-4].

Many companies showcased their own digital platforms at the exhibition, including Karl Mayer, a manufacturer of flat warp knitting machines, and Stoll, a provider of flat bed knitting machines. The range of powerful digital tools and systems for capturing, analysing, and meaningfully utilising extensive amounts of data was exceptionally broad. Individual textile equipment manufacturers use digital twins as an effective tool for quickly presenting products, flexible production, and efficiency optimisation based on sophisticated data. Improved sensor technology increases process reliability, extends equipment lifespan, and enables energy savings [5-7].

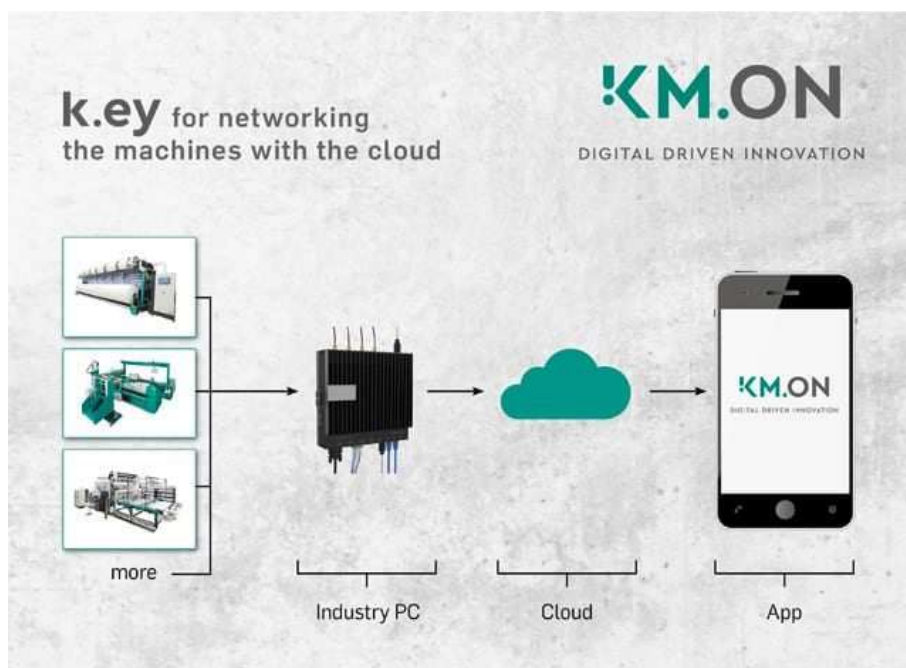


Figure 2. Karl Mayer digital solutions KM.ON (<https://www.karlmayer.com/en/products/kmon-digital-solutions/>)

3 SUSTAINABILITY AND CIRCULARITY

The circular economy is crucial for ensuring the sustainable future of both industry and society. At the same time, it offers an opportunity to reshape one's own supply chains towards long-term sustainability and stability. To achieve a complete circular economy in the field of textiles and clothing, new technical solutions are needed, especially in the areas of reuse and recycling. With the growing demand for sustainable textile products, it has become clear that the development towards sustainability and a circular economy also involves the manufacturing of equipment that supports these goals. The significance of knitting, due to the machine capabilities of fully fashioned and seamless knitting, is very significant in this field [2-4].

Almost every major textile machinery manufacturer showcased their solutions in recycling at Itma 2023. In this regard, incentives for networking and collaboration among companies are crucial because addressing the challenge of recycling can only be achieved through collective efforts, aiming to close the textile loop in an ecological, economical, and meaningful way. Additionally, the sustainability domain has expanded from responsible material use, waste reduction, and energy consumption to social responsibility, shifting the focus from machines back to people [2-4]. Instead of machine-to-machine communication, the forefront is now machine-to-human or human-to-machine communication. It's a return to the beginning but at a higher level. Machine learning and artificial intelligence support process

optimisation, production analysis, and monitoring. Artificial intelligence can predict machine breakdowns by constantly analyzing data and anticipating issues using sensors and other sources. It monitors key processes in real-time and automatically implements appropriate control measures.



Figure 3. Shima Seki Wholegarment idea development
(<https://www.shimaseiki.com/wholegarment/business/#what>)



Figure 4. Example of a seamless garment produced on aStoll knit&wear knitting machine
(<https://www.stoll.com/en/>)

4 CONCLUSIONS

The state of modern knitting indicates ongoing shifts and innovations. Technologies and concepts are further aligning towards sustainability and Industry 4.0. Digitalisation has become crucial, as underscored at the recent Itma exhibition in Milan. The complexity of knitting processes, where new technologies are integrated into existing systems, demands comprehensive approaches to digitalisation at all levels, from machines to entire supply chains. Digital technologies enable precision, flexibility, and optimisation of production processes. Improved sensor technology and the use of artificial intelligence also aid in quality control, process optimisation, extending the lifespan of machines, and energy conservation.

The approach to innovation has evolved and is in harmony with sustainability. Knitting machine producers are no longer just offering entirely new machine models but updates and adaptations of their most successful knitting machine models, particularly solutions that allow for the upgrade of existing models. This could be perceived as a lack of innovative solutions, but it could in fact be a sustainable concept to extend the lifespan of existing machines and prevent the existence of graveyards of old knitting machines.

The future of modern knitting is trending towards the complete integration of digital technologies at all levels, from product design to production and distribution. Continuous tracking and adoption of new technologies will be crucial for companies' success in this rapidly changing environment. Sustainability will remain a key focus, with companies seeking innovative ways to reuse materials, recycle, and reduce environmental impact. Collaboration between companies and startups bringing fresh ideas will play a significant role in shaping the future of knitting. Success in modern knitting will be based on a combination of digitalisation, sustainability, and innovation. Understanding and embracing these concepts will be crucial for maintaining competitiveness and sustainable development in knitting.

Even more importantly, the focus has shifted from machines back to humans. Machine-to-machine communication (M2M) facilitated by the development of information and communication technologies has shifted towards communication between machines and humans. Perhaps, alongside the promotion of social responsibility and fairness, this leads to the humanisation of Industry 4.0.

REFERENCES

1. Textiles strategy. (2023, July 18). Environment. https://environment.ec.europa.eu/strategy/textiles-strategy_en.
2. Gresser, G. T. (2023, October 17). Technical Textiles 4/2023: ITMA 2023 – Transforming the World of Textiles. Textile Technology Net. <https://www.textiletechnology.net/technical-textiles/commentary/technical-textiles-42023-itma-2023--transforming-the-world-of-textiles-34818>.
3. Beauduin, C. (2023, April 19). Melliand International 2/2023: Transforming the world of textiles with innovation. Textile Technology Net. <https://www.textiletechnology.net/technology/commentary/melliand-international-22023-transforming-the-world-of-textiles-with-innovation-33893>.
4. Maurer, E. (2023, March 23). Man-Made Fibers International 1/2023: An industry in transition. Textile Technology Net. <https://www.textiletechnology.net/fibers/commentary/man-made-fibers-international-12023-an-industry-in-transition-33723>.
5. Davis, R. (2023, September 27). Rachael Davis. <https://www.textileworld.com/textile-world/features/2023/09/knitting-innovations/>.
6. Holderied, P., Streitenberger, L., Mutschler, T., Klausmann, J., Weber, M. O., & Kyzymchuk, O. (2023, September 26). ITMA 2023: Innovations and trends in flat knitting. Textile Technology Net. <https://www.textiletechnology.net/technology/trendreports/itma-2023-innovations-and-trends-in-flat-knitting-34696>.
7. GmbH, K. M. T. (n.d.). Karl Mayer Textile Machinery. <https://www.karlmayer.com/en/>

SUSTAINABLE MANUFACTURING BY APPLYING VALUE STREAM MAPPING IN A HOME APPLIANCE COMPANY

Tanveer Alam

University of Engineering and Technology, Peshawar

ORCID NO: 0009-0006-1351-8636

Tufail Habib

University of Engineering and Technology, Peshawar

ORCID NO: 0000-0002-1424-5960

ABSTRACT

Addressing the urgent challenges of resource depletion and climate change require the adoption of sustainable practices in production and consumption. The adoption of lean practices in manufacturing can lead to a more efficient, cost-effective, and sustainable operation, ultimately benefiting both the company and its customers. Lean practices focus on identifying and eliminating various forms of waste, such as overproduction, defects, waiting time, excess inventory, unnecessary motion, and transportation. This leads to streamlined processes and reduced resource consumption. This study explores the application of lean tools to reduce waste in manufacturing processes, employing techniques such as value stream mapping, capacity planning, and kaizen in a home appliance company specializing in refrigerator production. The examination of nine stations reveals significant reductions in lead time (25%), over processing (2.2%), and transportation (22.9%) within the production process. The utilization of lean tools offers valuable insights, promoting effective resource utilization and cultivating a lean culture in the industry. The results indicate the potential for reduced waste in support of sustainable manufacturing and consumption practices for the circular economy. This study contributes to increased efficiency, reduced waste, and improved overall performance in the home appliance industry.

Keywords: Lean tools, Sustainable manufacturing, Value Stream Mapping, Waste reduction, Performance improvement

1. INTRODUCTION

In today's economic world, organisations seeking long-term survival and conservation of the environment must integrate sustainable practices into production operations. This study focuses at how Value Stream Mapping (VSM) can be used as a strategic tool for establishing sustainable manufacturing processes in a home appliance company. Companies that use VSM can uncover inefficiencies, reduce waste, and improve overall operational sustainability (Singh, Garg, & Sharma, 2011). This case study examines Pakistani local industry's manufacturing of refrigerators. A refrigerator's production process consists of 11 stations (Figure 1), including the T-1 Sub-Assembly, U-Bending Machine, Cabinet & Door Thermoforming, Cabinet Pre-Assembly, Door Pre-Assembly, Cabinet-After Foaming, General Assembly Line, and Packing Station. It has been demonstrated that value stream mapping works significantly for lowering production costs and delivery times (Pan, Feng, & Jiang, 2010). There are seven types of production waste, such as over-production, delays, over-processing, transportation, inventory, motion and defects (Indrawati, Azzam, & Ramdani, 2019).

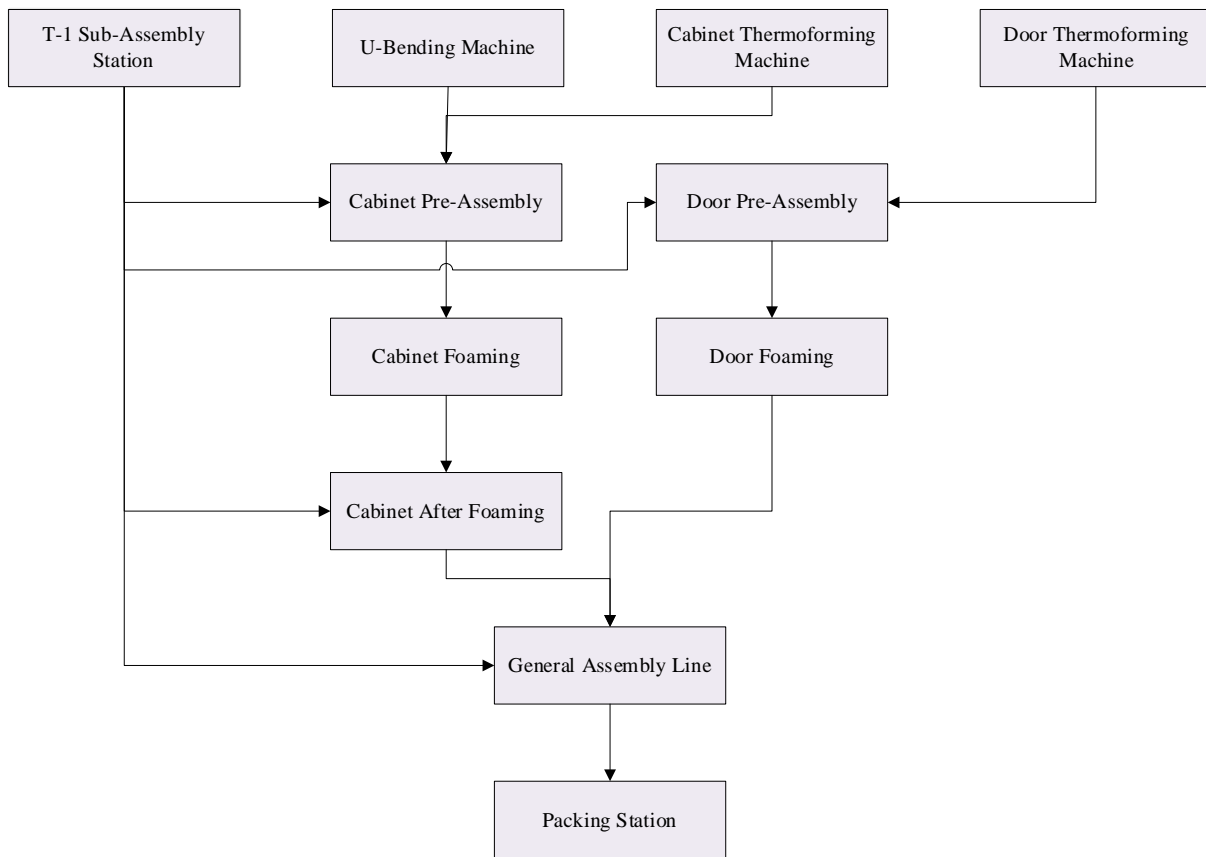


Figure 1: Process Flow of Refrigerator Manufacturing in a local Industry

Value Stream Mapping and Sustainable Manufacturing

Value Stream Mapping is a Lean-based visual tool used to analyse and optimise manufacturing processes (King & King, 2015). In the context of sustainable manufacturing, VSM extends its application to identify and reduce environmental problems, aligned with global efforts towards ecological responsibility (Faulkner & Badurdeen, 2014). This methodology enables an extensive comprehension of the entire manufacturing process, from raw material acquisition to product delivery, and reveals potential for improvement in energy efficiency, waste reduction, and resource utilization (Devi, Arunachalam, & Gunasekaran, 2018).

Addressing Environmental Challenges

Home appliance manufacturing inherently poses environmental challenges, including resource-intensive production processes and the generation of electronic waste. VSM enables companies to pinpoint specific areas of concern within their value streams, such as excessive energy consumption, overproduction, and inefficient material flows (Hartini, Ciptomulyono, Anityasari, Sriyanto, & Pudjotomo, 2018). By identifying and addressing these issues, companies can significantly reduce their carbon footprint and contribute to a more sustainable future (Hischier, Reale, Castellani, & Sala, 2020).

Refrigerator demand grows at an exponential rate every year. In order to reduce production waste and losses, factories must implement a sustainable manufacturing strategy. Transportation, overprocessing, equipment breakdowns, longer lead times, inefficient layouts, and unbalanced processes all contribute to the losses. The aim of this study is to address waste in refrigerator production by visualising every critical process involved in refrigerator manufacturing using lean techniques such as value stream mapping (VSM).

METHODOLOGY

The first step in this study is the Current State Map in Value Stream Mapping (VSM) involves creating a visual representation of the entire process of refrigerator manufacturing as it exists currently. After creating the Current State Map, the next step is to identify wastes using Lean principles. This step aims to pinpoint areas of inefficiency and waste in the current processes. Once wastes are identified, an improvement plan is developed. This plan outlines specific actions and initiatives to address and eliminate the identified wastes. After implementing the improvement plan, a thorough analysis is conducted to assess the impact of the changes. At the end Future State Map is created. This map represents the desired, optimized state of the value stream for refrigerator manufacturing. It incorporates the improvements identified in the improvement plan, aiming for a more efficient, streamlined, and value-driven manufacturing process as shown in Figure 2.

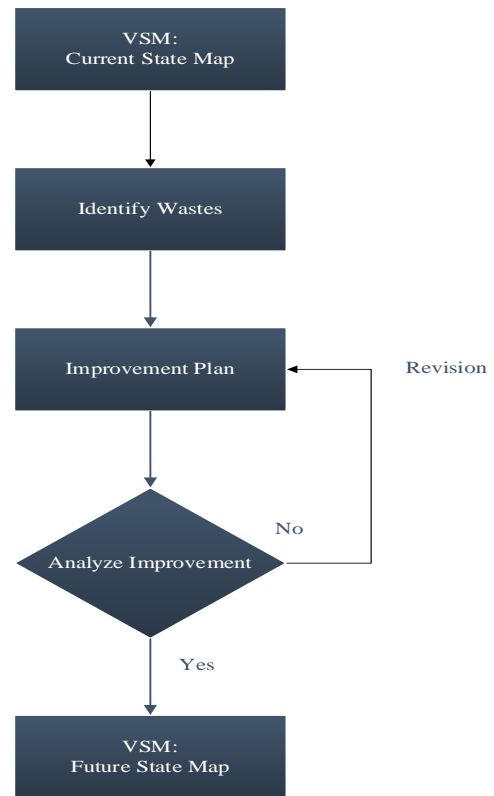


Figure 2: Methodology

VSM: Current State Map

The current state map for refrigerator manufacturing using Value Stream Mapping (VSM) involves visually representing the entire process from raw materials to the delivery of finished products (Manos, 2006). The current lead time of refrigerator manufacturing is 241 minutes. Figure 3 is a current state map of the VSM of refrigerator manufacturing:

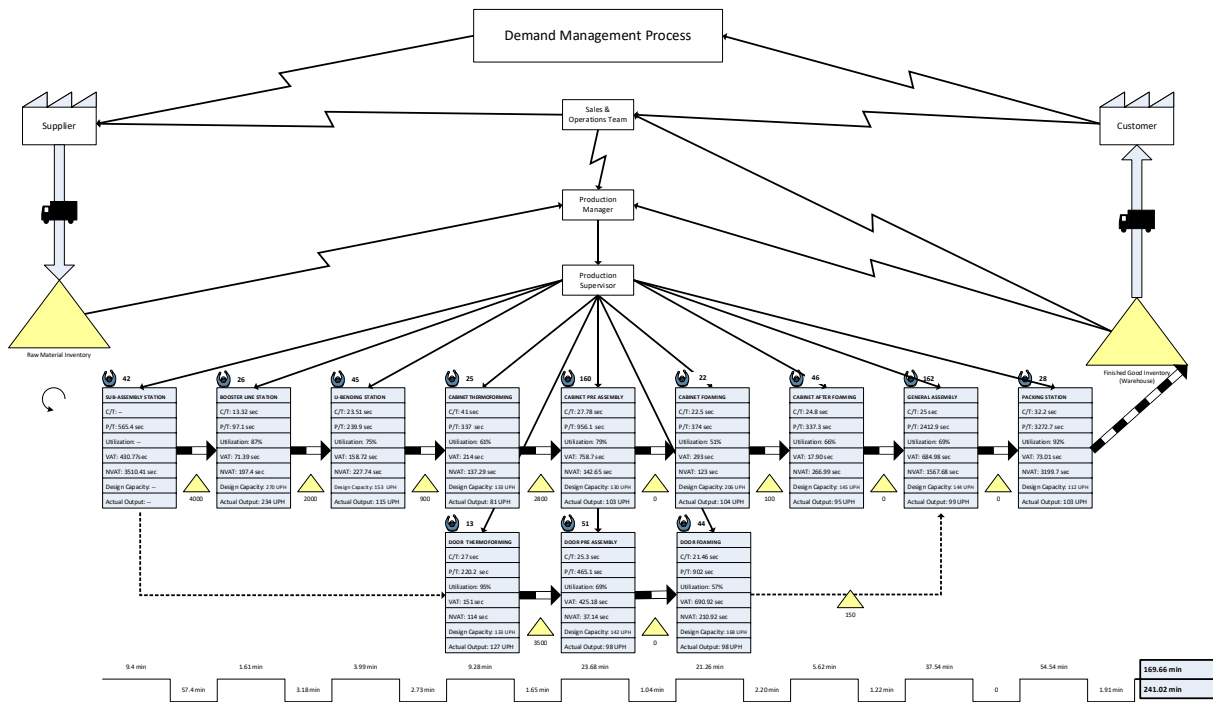


Figure 3: VSM: Current State Map of Refrigerator Manufacturing

DATA ANALYSIS

According to the current Map, Transportation time of T-1 Sub-Assembly station and Booster Line with other stations is high. Similarly, overprocessing time at various stations is also involved, as shown in Figure 4.

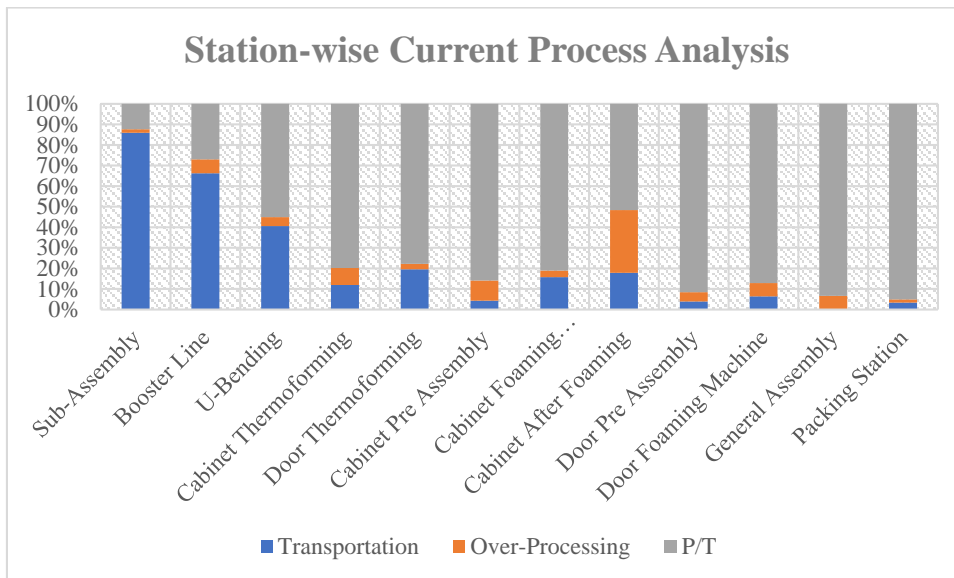


Figure 4: Station-wise Current Process Analysis

Reduction of Transportation Time:

Transportation time can be reduced through layout redesign. Changing the existing layout is a challenging and risky task for an industry. But there are potential opportunities to relocate T-1 Sub-Assembly and Booster Line to reduce their transportation time without relocating heavy machinery. Systematic Layout Planning (SLP) is a technique used to redesign the existing layout. Through this

technique, a potential site is identified to locate the T-1 sub-assembly and booster line to reduce transportation time.

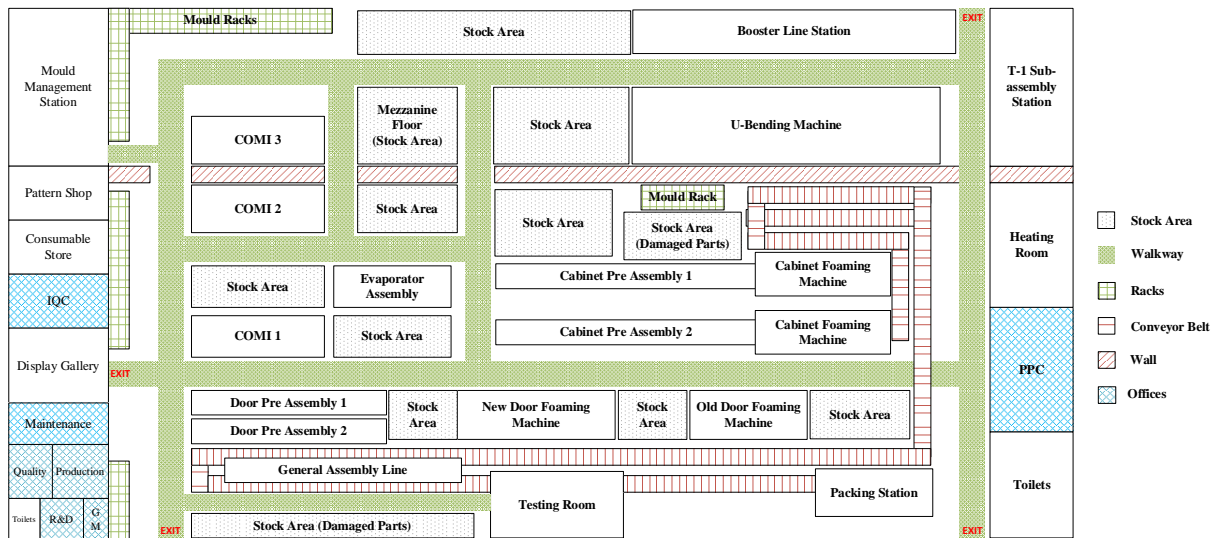


Figure 5: Existing Layout of Local Refrigerator Manufacturing

Systematic Layout Planning (SLP) Method

Systematic Layout Planning (SLP) is a way for creating effective and efficient layouts for facilities such as manufacturing plants, offices, and service centres. SLP is a systematic and step-by-step approach developed by Richard Muther in 1956 that tries to optimise the layout of physical spaces to improve workflow, communication, and overall operational efficiency (Elahi, 2021; Muther & L., 2015).

The first step in SLP method to identify Activity Relationship Chart (Figure 6). In this study the interaction between each station is the flow of materials per hour.

Activity Relationship Chart													
Station	From/To	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sub Assembly	1	-				300			300		100	700	
Booster Line Station	2		-			100							
U-Bending Station	3			-		100							
Cabinet Thermoforming	4				-	100							
Cabinet Pre Assembly	5					-	100						
Cabinet Foaming	6						-				100		
Door Thermoforming	7							-	100				
Door Pre Assembly	8								-	100			
Door Foaming	9									-		100	
Cabinet After Foaming	10										-	100	
General Assembly Line	11											-	100
Packing Station	12												-

Figure 6: Activity Relationship Chart

The second step is to determine the Closeness Rating. Relationship scores have been calculated and assigned based on the efficient flow of materials and the importance of adjacency between operations. Figure 7 shows that the flow of material and interaction between the Sub-Assembly Station and the General Assembly Line (1 to 11 in Figure 7) is the highest among all stations with a rating of A (Absolutely Necessary), so it is suggested that the T-1 Sub-Assembly Station be located adjacent to the General Assembly Line to reduce transportation time. Material flow (1 to 5) between Sub-Assembly and Cabinet Pre Assembly is rated E (Especially Necessary). Similarly, material flow between Sub-Assembly and Door Pre Assembly (1 to 8) is rated E (Especially Necessary), and interactions between the other stations are rated I (Important).

From/To	Total Flow	Rating
1 to 5	3	E
1 to 8	3	E
1 to 10	1	I
1 to 11	7	A
2 to 5	1	I
3 to 5	1	I
4 to 5	1	I
5 to 6	1	I
6 to 10	1	I
7 to 8	1	I
8 to 9	1	I
9 to 11	1	I
10 to 11	1	I
11 to 12	1	I

A: Absolutely Necessary

E: Especially Important

I: Important

Figure 7: Closeness Rating

The local industry for refrigerator manufacturing that is used in this study has an abandoned old door foaming machine that is idle and out-dated. It is suggested to dismantle and replace it with a T-1 sub-assembly station. Due to the improved layout (Figure 8), the transportation time of the T-1 sub-assembly is reduced from 85.6% to 32.8%.

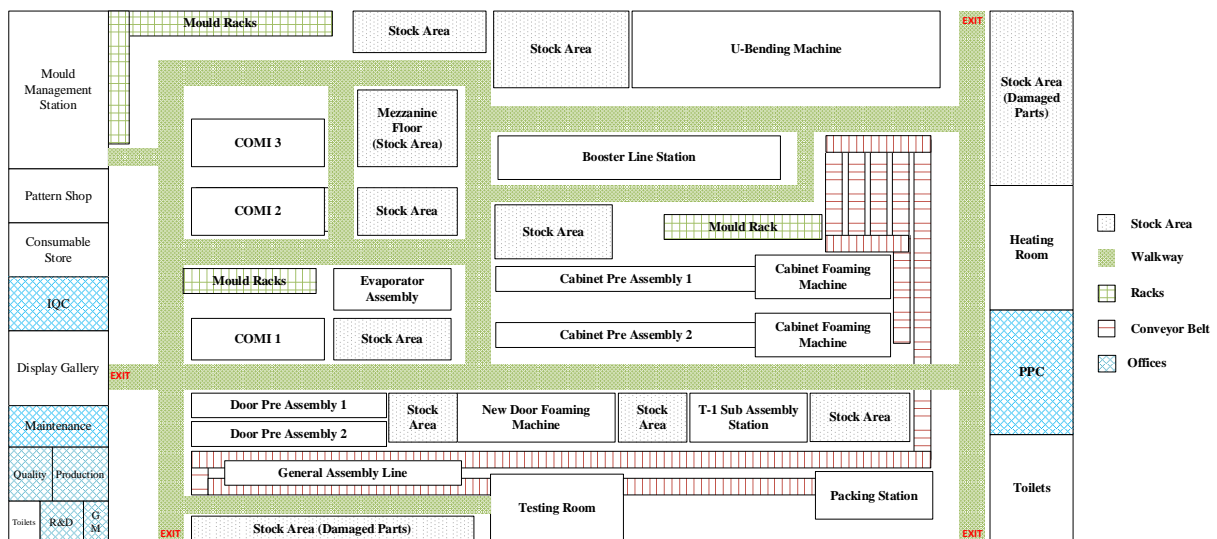


Figure 8: Improved Layout

Reduction of Overprocessing:

When a product undergoes more effort or processing than is necessary, it is referred to as over-processing. This adds value that the customer does not need or is unwilling to pay for. This waste is an example of unnecessary effort that uses resources and doesn't contribute to the final product's functionality or quality. Over-processing is shown in Figure 4 at various stations. Over-Processing can be reduced through Kaizens or can be reduced by eliminating that activity completely until it does not affect the process.



Figure 9: Kaizen: Door Pre-Assembly Line



Figure 10: Kaizen: Cabinet Pre-Assembly Line

The above figures (Figure 9, Figure 10) show the small improvements made through Kaizens that reduce the over-processing time. Through Kaizen, overall over-processing time is reduced from 7.2% to 5.0%.

VSM: Future State Map

Based on the implementation of the improvement plan as discussed in the methodology, an optimal future state map is created (Rother & Shook, 2003) (Figure 11). The lead time of refrigerator manufacturing from raw material to finished good is reduced from 241 minutes to 180 minutes.

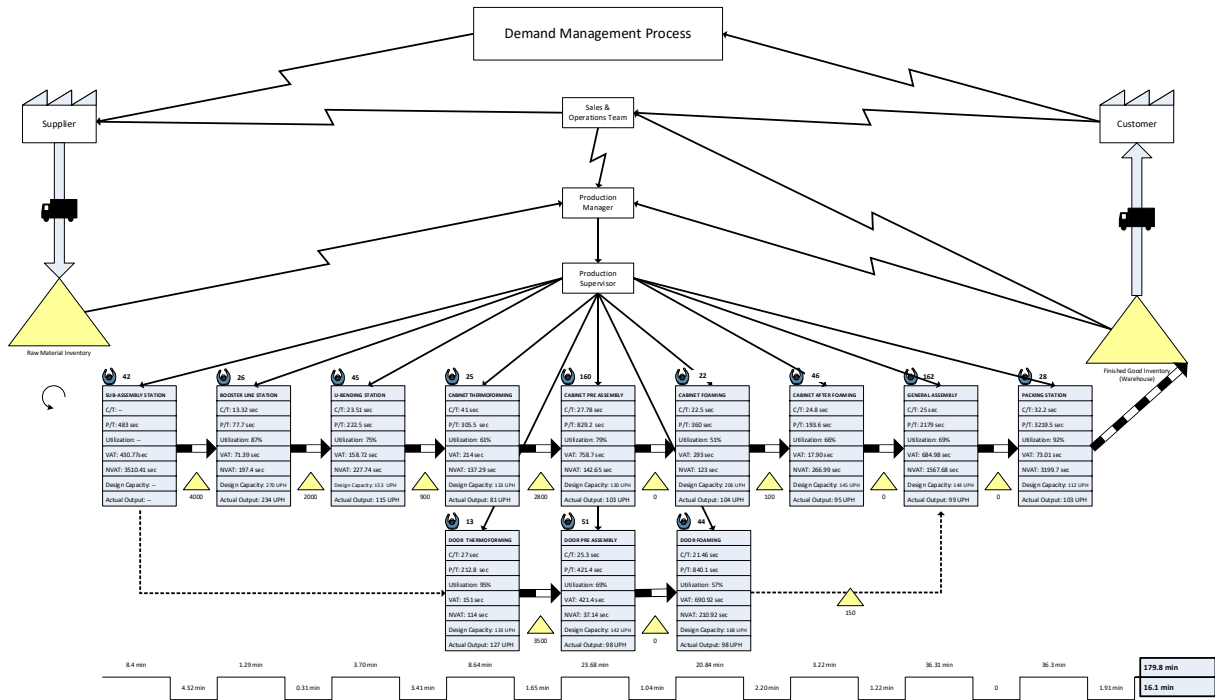


Figure 11: VSM: Future State Map of Refrigerator Manufacturing

RESULTS AND DISCUSSION

The results indicate substantial improvements in the efficiency of the refrigerator manufacturing process. Transportation time, which previously accounted for 29.6% of the total process time, has been significantly reduced to 6.7% after the implementation of redesign the layout (Figure 12), reflecting a streamlined and more effective transportation among the stations. Over-processing time has also seen a notable decrease from 7.2% to 5.0%, indicating successful efforts to eliminate unnecessary processing steps and optimize resource utilization (Figure 13). Furthermore, the lead time has undergone a significant reduction from 241 minutes to 179.7 minutes (25%), indicating a more agile and responsive workflow (Figure 14). These improvements collectively suggest a successful initiative in eliminating waste, enhancing process flow, and ultimately achieving a leaner, more efficient and sustainable model.

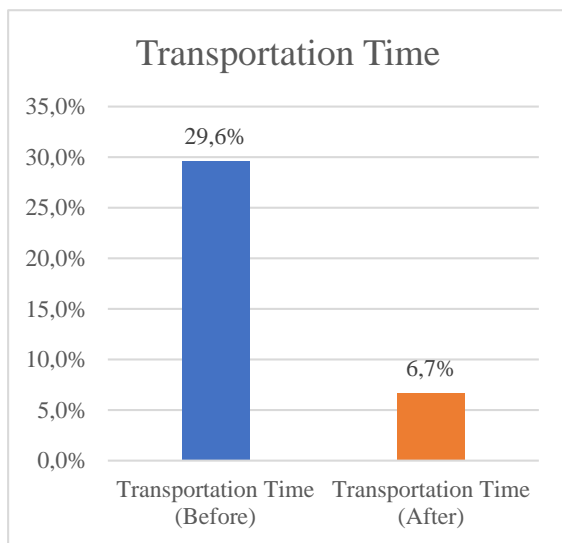


Figure 12: Transportation Time

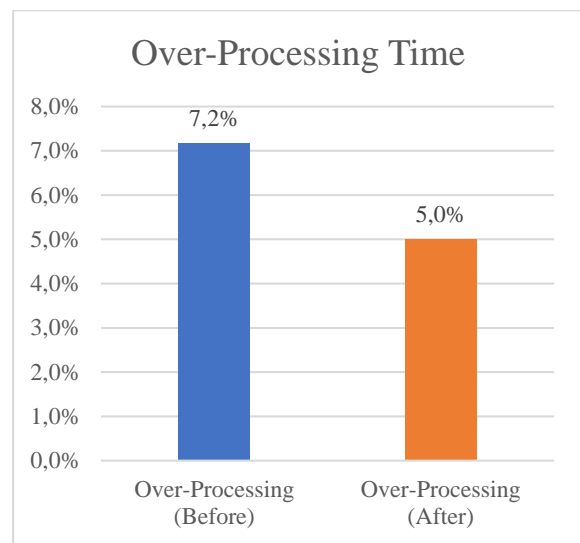


Figure 13: Over-Processing Time

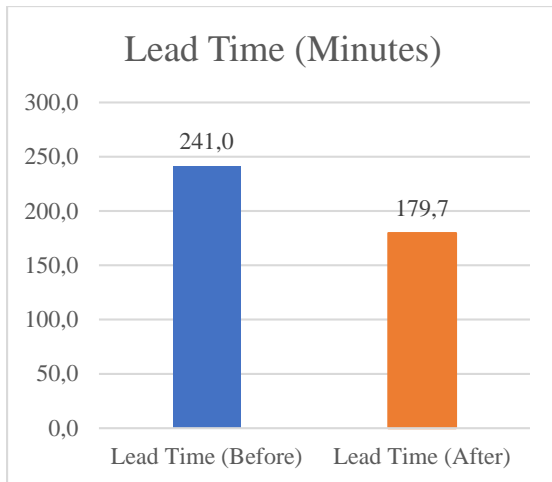


Figure 14: Lead Time

CONCLUSION

The Value Stream Mapping is a dynamic and holistic approach that empowers organizations to systematically improve their processes, eliminate waste, and create value for both the organization and its customers. It serves as a foundational tool in the pursuit of operational excellence and continuous improvement. The application of Value Stream Mapping in a home appliance company not only enhances operational efficiency but also plays a pivotal role in achieving sustainable manufacturing practices. The integration of Lean principles with sustainability objectives creates a pathway for the company to thrive in a competitive, environmentally conscious market while contributing to long-term ecological and economic sustainability.

REFERENCES

1. Devi, K. S., Arunachalam, V. p., & Gunasekaran, N. (2018). Lean manufacturing concepts in wet grinder assembly line through value state mapping. *International Journal of Services and Operations Management*, 30(3), 357–370. <https://doi.org/10.1504/IJSOM.2018.092608>
2. Elahi, B. (2021). Manufacturing Plant Layout Improvement: Case study of a High Temperature Heat Treatment Tooling Manufacturer in Northeast Indiana. *Procedia Manufacturing*, 53, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2021.06.006>
3. Faulkner, W., & Badurdeen, F. (2014). Sustainable Value Stream Mapping (Sus-VSM): Methodology to visualize and assess manufacturing sustainability performance. *Journal of Cleaner Production*, 85, 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.042>
4. Hartini, S., Ciptomulyono, U., Anityasari, M., Sriyanto, & Pudjotomo, D. (2018). Sustainable-value stream mapping to evaluate sustainability performance: Case study in an Indonesian furniture company. *MATEC Web of Conferences*, 154, 01055. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815401055>
5. Hischier, R., Reale, F., Castellani, V., & Sala, S. (2020). Environmental impacts of household appliances in Europe and scenarios for their impact reduction. *Journal of Cleaner Production*, 267, 121952. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121952>
6. Indrawati, S., Azzam, A., & Ramdani, A. C. (2019). Manufacturing Efficiency Improvement Through Lean Manufacturing Approach: A Case Study in A Steel Processing Industry. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 598(1), 012062. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/598/1/012062>
7. King, P. L., & King, J. S. (2015). *Value Stream Mapping for the process industries: Creating a roadmap for lean transformation*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group.
8. Manos, T. (2006). Value stream mapping-an introduction. *Quality Progress*, 39(6), 64. Muther, R., & L., H. (2015). *Systematic layout planning, fourth edition, in: Mangement and Industrial Research Publications* (4th ed.).

9. Pan, G., Feng, D., & Jiang, M. (2010). Application research of shortening delivery time through value stream mapping analysis. *2010 IEEE 17Th International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management*, 733–736. IEEE. Retrieved from <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5646515/>
10. Rother, M., & Shook, J. (2003). *Learning to see: Value stream mapping to add value and eliminate muda*. Lean enterprise institute.
11. Singh, B., Garg, S. K., & Sharma, S. K. (2011). Value stream mapping: Literature review and implications for Indian industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 53(5–8), 799–809. <https://doi.org/10.1007/s00170-010-2860-7>

**DERİN DENİZ MADENCİLİĞİNİN ÇEVRE VE GELİŞEN TEKNOLOJİ AÇISINDAN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**EVALUATION OF DEEP SEA MINING IN TERMS OF ENVIRONMENT AND
DEVELOPING TECHNOLOGY**

Doç. Dr. Güzide KALYONCU ERGÜLER

*Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Kütahya,
Türkiye*

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8023-2431>

ÖZET

Derin deniz madenciliği sahip oldukları büyük mineral rezervuarı nedeniyle ((hidrotermal sülfürler, polimetalik nodüller ve manganez kabukları), gaz-hidratlar ve biyolojik-biyoteknoloji ile nadir toprak elementleri (NTE)), yüksek teknoloji, savunma uygulamalarında kullanılan metalik yataklar ile yeşil teknolojiler, iletişim sistemleri ve eko-endüstri için metaller ve minerallerde artan gereksinimi karşılama söz konusudur.

Bu çalışmada bu gereksinimle geline derin deniz madencilik uygulamalarının mekanik süreci ve çevresel etmenler incelenmiştir. Derin deniz madenciliği insan faaliyetleri nedeniyle tortu bulutlarının oluşmasının önemli bir çevresel risk kaynağı olarak bilinmektedir. Derin deniz bentik faunası için tehdit oluşturmaktadır. Süngerler, derin deniz ekosistemlerinin önemli bileşenleridir ve özellikle yüksek askıda tortu konsantrasyonlarına karşı hassastırlar. Derin deniz ekosistemlerinde yaşam; düşük sıcaklık, yok denecek kadar az güneş radyasyonu ve son derece yüksek basınç altındadır. Bu durum aşırı zayıf ortam karakterizasyonu sağlar ve teknolojik kısıtlamalar oluşturur.

Derin deniz cevherlerini taşımanın en umut verici yolu yüzeye dikey hidrolik (VHT) taşımadır. VHT'nin dinamik performansları üzerine çok sayıda çalışma hesaplamalı akışkanlar dinamiği ve ayrık elemanlar metodu (CFD-DEM) ile yapılmaktadır. Karmaşık okyanus akıntıları ve kırılğan ekolojik nedenlerle derin deniz ortamı ileri teknoloji ekipmanların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

Yakın geleceğin enerji kaynakları alışılagelmedik hidrokarbon kaynaklar olarak nitelendirilmektedir. Daha fazla su derinliğine sahip alanlarda gelişen sondaj teknolojisi sayesinde erişim sağlanabilir olması özellikle etrafı denizlerle kaplı ülkeler için sondaj gemisi üretim teknolojilerinin gelişimini ön plana çıkarmaktadır. Bu tür üretim teknolojileri ekosistemini oluşturan ülkeler her coğrafyada doğal kaynak arayan ülkelerdir.

Anahtar Kelimeler: Çevresel etmenler, derin deniz madenciliği, maden makinaları

ABSTRACT

Deep sea mining, due to the large mineral reservoirs they have ((hydrothermal sulphides, polymetallic nodules and manganese shells), gas-hydrates and biological-biotechnology and rare earth elements (REE)), high technology, green technologies with metallic deposits used in defense applications, communication It is possible to meet the increasing need for metals and minerals for industrial systems and eco-industry.

In this study, the mechanical process and environmental factors of deep sea mining applications that meet this requirement are examined. Deep-sea mining is known to be a significant source of environmental risk due to the formation of sediment clouds due to human activities. It poses a threat to deep-sea benthic fauna. Sponges are important components of deep-sea ecosystems and are particularly sensitive to high suspended sediment concentrations. Life in deep sea ecosystems; It is under low temperature, almost no solar radiation and extremely high pressure. This provides extremely poor environmental characterization and creates technological limitations.

The most promising way to transport deep-sea ores is surface vertical hydraulic (VHT) transportation. Many studies on the dynamic performances of VHT are carried out using computational fluid dynamics and discrete element method (CFD-DEM). Due to complex ocean currents and fragile ecological conditions, the deep-sea environment has necessitated the development of high-tech equipment.

The energy sources of the near future are described as unconventional hydrocarbon resources. The availability of access thanks to the developing drilling technology in areas with greater water depth brings to the fore the development of drilling ship production technologies, especially for countries surrounded by seas. Countries that form this type of production technologies ecosystem are countries that seek natural resources in every geography.

Keywords: Environmental factors, deep sea mining, mining machinery

GİRİŞ

Derin deniz mineral kaynakları insanlığın keşfedilmemiş bir hazinesidir. Derin deniz madenciliği, günümüz koşullarında zorlayıcı durumlar ve problemlerin yenilikçi teknolojik disiplinlerin bir arada çalışmasıyla sonuç alınabilecek ve son derece stratejik öneme sahiptir. Derin deniz kaynakları karasal kaynaklar için potansiyel bir alternatiftir (Hoagland ve diğerleri, 2010). Polimetallik nodüller, özellikle doğu ekvator Pasifik Okyanusunda 4000–6000 m su derinliklerinde bol miktarda bulunur. Gelecekteki derin deniz madenciliğinin muhtemel hedefi bu alan (Glover ve Smith, 2003) olarak görülse de gelişen teknolojik imkanlar birçok sahada madencilik yapılabilecek kaynak varlığını ortaya koymaktadır. İstatistiklere göre, toplam tüm büyük okyanuslardaki polimetallik nodüllerin miktarı yaklaşık 500 milyar ton ve potansiyel sülfür kaynağı ise 1,4 milyar ton olarak belirlenirken ekonomik değeri yaklaşık 385,3 milyar ABD doları değerindedir (Teague vd., 2018).

Bu maden sektörünün stratejik önemi son zamanlarda geliştirilen elektrikli otomobillerin bataryalarındaki hammadde içeriği ile teknolojik birçok cihazda kullanılan nadir toprak elementleri ve yenilenebilir enerji kaynak materyallerine olan ihtiyaçtır. Devlet hibe programlarında elektrik bataryaları için destek alınabilir ve fabrikalar kurulabilir. Ama hammadde de dışa yüksek bağımlılık söz konusudur. Çin nadir toprak elementlerinde dünya kara rezervinin %85'e varması nedeniyle tekel konumuna geçmektedir. Gelişmiş diğer ülkeler için yakın gelecekte bu durum stratejik bir sorun doğurabilir.

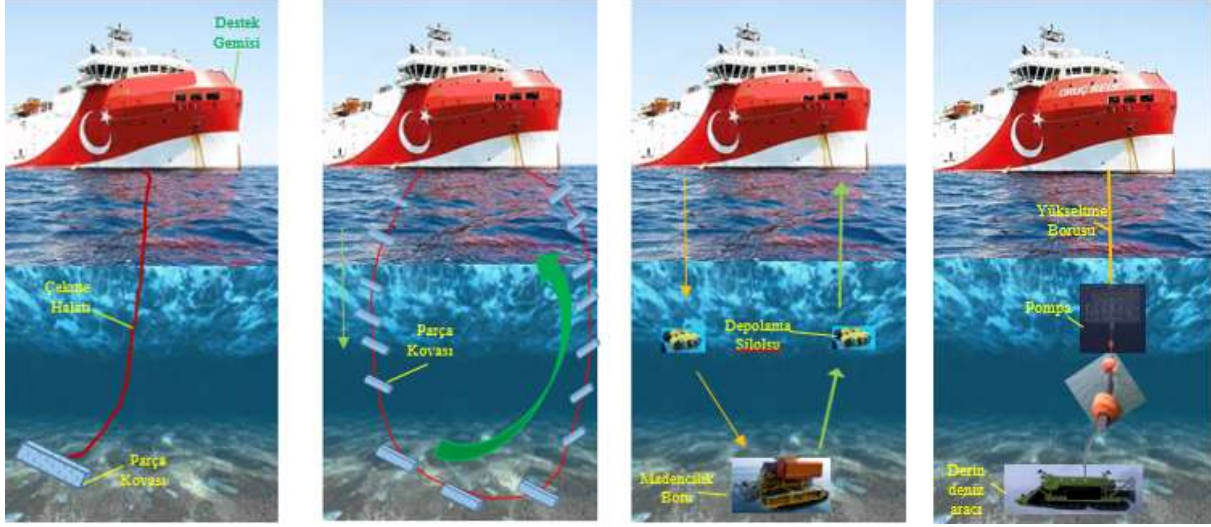
ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Derin Deniz Madenciliği

Son gelişmelerle birlikte, derin deniz madenciliği metodlarını denizaltı sürüklenme kovalı madencilik sistemi, sürekli hat kovalı madencilik sistemi (Masuda vd. 1971), mekik teknesi madencilik sistemi (Rajesh vd. 2011) ve pompalı boru hattı kaldırma madenciliği sistemi (Sharma, 2017) olmak üzere dört ana sistemde toplayabiliriz. 1960'lı yılların ilk çeyreğinde denizaltı sürüklenme kovalı madencilik sistemi Amerika Birleşik Devletleri'ndeki OMI operasyonu tarafından tasarlanmıştır. Kontrolünün zor oluşu verim düşüklüğüne neden olmaktadır. Ardından, Japonya'da sürekli hat kovalı (CLB) madencilik sistemi geliştirildi. CLB sistemi kolay, düşük maliyetli olmasına rağmen kovaların işleyişi üretim sırasında zaman zaman iç içe girerek üretimi düşürmektedir. 1970'li yıllarda hareket kabiliyetini artırmak için, mekik gemi madenciliği sistemi geliştirildi, ancak yüksek enerji ve yakıt maliyeti nedeniyle çok geçmeden pompalı boru hattı madencilik sistemine geçilmiştir. Boru hattı cevher kaldırma madenciliği sistemi günümüzde pratik uygulamadaki yeri (Wu vd. 2020) ve sunduğu potansiyel nedeniyle evrensel bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Ayrıca bu metotlara ek olarak yakın geleceğin enerjisi olarak kabul edilen gaz hidrat yataklarının derin deniz ortamında bulunması nedeniyle deniz dibi sondaj faaliyetleri ile test ve işletim süreçleri günümüzde derin deniz madencilik faaliyetleri arasında yer almaktadır.

İlk uygulamaları 1978 yılında derin deniz tabanından ilk sürekli pilot ölçekli üretim (Bath, 1989) Pasifik Okyanusu'nun tabanından gelen manganez nodüllerinin (OMI pilotu madencilik testi) INCO, DOMCO, AMR gibi dört büyük uluslararası konsorsiyumun birleşimi ve SEDCO manganez nodülleri toplamak için gerçekleştirmiştir (Chung, 2005). Toplayıcı ekipman malzemeleri ve nodülleri süpürür ve oldukça

yumuşak deniz zemininde ilerler. Kaldırma sistemi daha sonra toplanmış nodül ve malzemeleri destek kabına bir pompa ve boru yardımıyla destek gemisine iletir. Destek gemisi malzemeyi sınıflandırır ve işe yaramayacak malzemeyi denize döker, mevcut cevher ise depolanır veya günümüzde geliştirilmiş destek gemilerinde işlenebilir. Şekil 1’de açıklanan tüm derin deniz üretim metotlarına yer verilmiştir. Sha vd.,2023 ve Shen vd., 2022 gibi birçok araştırmacı derin deniz madenciliği çalışma koşullarını gösterir şekiller hazırlamıştır.



Şekil 1. Derin deniz madenciliği uygulama sistemleri

Teknolojik Gelişmeler

Zayıf olan zemin koşulları derin deniz madenciliğin en önemli problemlerinden biridir. Bunun için derin deniz maden makineleri yumuşak deniz tabanında çalışacak şekilde tasarlanmalıdır. Günümüzde hareket sırasında deniz tabanını sıkıştırmak için özel palet kayışlara ihtiyaç duyulduğu bilinmektedir. Paletli Maden Aracı (Crawler Mining Vehicle -CMV) birinci nesil ticari derin deniz madencilik aracı olarak kabul edilir (Liu vd. 2014; Wang, 2015). Doğrusal olmayan reolojik özelliklere dayalı deniz tabanı, Dai vd. (2015) matematiksel bir model oluşturulmuştur. Adomian ayrıştırma yöntemiyle (Qi vd. 2019) çekiş kuvveti, hız ve zaman ilişkisi elde edilmiştir.

CMV'nin dinamik özellikleri yol-sediment sürüşü, stabilite ve çalışabilirlik açısından çekiş performansı derin deniz madencilik çalışmaları açısından oldukça önemlidir. CMV ile çalışma ortamı (su kolonu akımları, yüzey dalgası akımları, iç dalgalar vb.) ve yükseltici titreşimi arasında çok modlu etkileşim içinde bulunur. Derin deniz sedimentleri yüksek basınçlı tuz içeren çökelme ortamları nedeniyle; fizikokimyasal özellikleri, orijin ve mikro yapı açıdan sığ denizel ve karasal topraklardan farklılık gösterir. Bu durum kararsız stabil olmayan yol-sediment çalışma alanı sağlar ve darbe korozyonunu CMV'nin hidrodinamik özelliklerini etkiler. Kurulum sırasında derin deniz madenciliği sistemlerinde yoğun harekete veya 180° bükülmelere neden olabilir (Sun vd., 2022). Makinelerinin tırnaklarına yapışan derin deniz toprağı madencilik verimliliğini azaltabilir. Kendi kendini temizleyebilmesi için nano-silika malzemeler kullanılarak derin deniz sedimanlarının yapışma özelliklerine ayrık teorisine dayalı olarak biyoteknolojik tırnak yapıları eklenmektedir (Ma vd., 2023). Derin deniz madenciliğinde dinamik hareket kontrolü, yol kontrolü, navigasyon ile kendi kendine konumlandırma ve derin deniz operasyonuna uyum sağlamayı amaçlayan konumlandırma kontrolündeki iyileşmeler son on yılda gerçekleşmiştir.

Derin deniz madenciliği pompaları, kaba parçacıklar içeren bulamacı taşır. Okyanus dalgalarının neden olduğu kaldırma hareketi, yükseltici duvarında uzunlamasına stres dalgalarına neden olur. Böylece maden yumruları boru tıkanmalarına neden olur. Bu bulamaç yüksek konsantrasyonu nedeniyle çamurlu malzemenin en çok problem oluşturduğu yer emiş pervaneleridir. Çark emişinde bu problemi aşabilmek böylece taşıma koşullarını iyileştirmek için üç ayrı uzunlukta (50, 100, 150 mm) aksel olarak monte edilmiş ayırıcı plakalar kullanılmaktadır. Gerek parçacık taşıma özelliklerinin gerekse hidrolik performansının iyileştirme ve karşılaştırması derin deniz madenciliği pompası CFD-DEM sayısal

simülasyonu ile incelenmektedir. Deng vd., 2023' te yapmış olduğu çalışmada partikül dağılımı, konsantrasyon dalgalanmaları, akış alanı, yük kaybı ve giriş hızı vb. parametreleri incelendiğinde 100 mm ayırıcı plakaların tek başına yeterli olabileceği belirlenmiştir.

Sedimanların mekanik parametrelerinin yanı sıra iz koşulları da çekiş performansını oldukça etkiler. Çekiş, palet tasarım özelliklerine bağlı olarak (malzeme, palet dişi yüksekliği, eğim açısı, palet dışının şekli vb.) farklılıklar gösterir (Leng vd. 2021). Cevher taşımacılığı derin deniz madenciliğinde mevcut koşullar gereği kilit konulardan biri olarak kabul edilir. Çeşitli cevher taşıma yöntemleri arasında, dikey hidrolik taşıma (VHT) en umut verici olanıdır ve yakın gelecekte ticari üretimde kullanılabilir (Wang vd. 2022). Deniz suyuyla dolu borular avantaja çevrilerek, cevherler yukarı doğru akışla kaldırılır. Verimliliği ve güvenliği artırmak için toplanan karışım 20~50 mm cevher boyutuna hazırlanarak, hidrolik taşıma sistemine dahil edilir. Boru hattında yer alan parçacıkların basınç düşüşü ve dinamikleri gibi mühendislik problemlerini bertaraf etmek için, deniz suyu ve cevherlerden oluşan iç karışım akışı ile parçacık özellikleri dikkate alınarak çözüm sağlanmıştır.

Olası Çevresel Etki

Canlı türünün %97'sinin bulunduğu öngörülen derin denizlerde manganez (polimetalik) nodüller gibi mineral kaynaklar açısından ümit vaat eden alanlar, kobalt açısından zengin kabuklar ve hidrotermal menfezler keşfedildi. Derin okyanus yataklarındaki maden kaynaklarının işletilmesinde artan ekonomik ilgi, hidrotermal menfezler gibi hassas-zengin habitatların yakınında son derece yüksek riskler ve endişe uyandırır. Dünyanın birçok yerinde derin deniz, çok sayıda antropojenik kirlilik barındırır ve bunlara yakında kontrolsüz madencilik uygulamaları da eklenebilir. Derin deniz alanların madencilik çalışmaları sırasında etkilerin ölçeği ve doğası şu anda sınırlı çalışma nedeniyle bilinmemektedir (Santos vd. 2018).

Derin deniz ortamı diyatomlar gibi hafif, radyolaryanlar, sünger kemik iğneleri ve diğerleri gibi gözenekli ve kırılğan mikrobiyal kalıntıları barındırır. Bu kalıntılar, yüksek basınçlı ve yüksek tuz biriktirme ortamı nedeniyle derin deniz sedimentlerin mikro yapılarının temel içeriğini oluştururlar. Derin deniz madenciliğinin olası ilk akla gelen deniz sediment yüzeyin bozulması ve sediman tabakası ve mobilize sedimanın geniş alanlara dağılmasıdır. Derin deniz ekosistemindeki tortul sistemler, deniz tabanına ulaşan partikül organik maddelerle beslenir (Schulz ve Zabel, 2006). Toplayıcı araç, yükseltici boru, üretim destek gemisi ve dönüş borusu, nodül kaldırma gibi işlemleri kapsayan derin deniz madenciliği toplayıcı ve susuzlaştırma dumanlarını içerir. Askıda kalan tortu, hayvanların tat, koku ve görüşünü engelleyebilir, beslenme ve solunum organlarını tıkayabilir ve berrak sulara alışkın deniz tabanındaki yaşamı boğabilir. Süngerler, derin deniz ekosistemlerinin önemli bileşenleridir ve özellikle yüksek askıda tortu konsantrasyonlarına karşı hassastır (Mabilia vd. 2021). Belirtilen tüm bu nedenlerin risk etkilerinin belirlenmesi, tortu bulutlarındaki parçacık boyutu dağılımının belirlenmesi modelleme çalışmaları açısından oldukça önemlidir.

Derin deniz tabanının uzun süre cansız olduğu düşünülse de, günümüzde yüksek basınca ve mutlak karanlığa uyum sağlamış benzersiz organizmalarla dolu olduğunu bilinmektedir. Deniz tabanındaki bir faaliyetin riskinin belirlenmesi için, bentik habitatlar ve toplulukları hakkında bilgi ve ayrıntılı çalışma gerekir. Derin deniz yatağının ancak %10' undan daha azı (<https://www.pewtrusts.org>) buradaki yaşamı ve ekosistemleri, okyanus tabanının yapısının ve içeriğinin temel özelliklerini anlayacak şekilde haritalanmıştır. Birçok hidrotermal menfez türü belirli bir bölgeye özgüdür. Bu nedenle habitat kaybı, habitatın devamlılığı için ciddi bir risk oluşturabilir. Derin deniz madenciliği uygulama deney çalışmalarından 1989'da Peru açıklarında yapılmıştır. Bilim adamları 2015'te o bölgeye geri döndüklerinde, bazı türlerin hala tam olarak iyileşmediğini raporlamışlardır (Lledó vd., 2019). Bentik toplulukların biyokütlesi ve çeşitliliği güçlü varyasyonlar, tortu bileşimindeki hidrodinamik farklılıklar ve bolluktaki potansiyel ile doğrudan ilgilidir (Costello ve Chaudhary, 2017). Kobaltça zengin ferromangan kabuklarının, yüksek bir bentik organizma çeşitliliğine sahiptir (Schlacher ve diğerleri, 2013; Morgan vd. 2015).

Uluslararası Deniz Yatağı Otoritesi (ISA) veri toplama (ISA 2020) ve yapı için tavsiyeler ile ÇED raporlarının içeriği (ISA 2017) ve gelişmekte olan yönetmelikler (ISA 2018) yayınlanmıştır. Bir ülkenin sınırları dahilinde deniz yatağı madenciliği için Mühürsüz Ekonomik Bölge (MEB) veya diğer ulusal yargı bölgeleri, ulusal düzenlemelere uyulmalıdır. Derin deniz madenciliğine karşı olduğunu beyan eden Yeni Zelanda gibi Fransa, BM İklim Değişikliği Konferansı'nda (COP27) derin deniz madenciliğinin

yasaklanması çağrısı yapmıştır. Fritz vd. (2023)'te yaptıkları çalışmada derin deniz madenciliğinin doğrudan iklim değişikliğine etkisinin veri azlığı nedeniyle belirleyici olamayacağı yönündedir. Bu tür bilgiler genellikle derin deniz faaliyet alanı için eksiktir (Kaikkonen vd. 2018).

TARTIŞMA VE SONUÇ

Derin deniz mineral kaynakları dört kategoride; manganez nodülleri, hidrotermal menfezler, kobaltça zengin kabuklar ve gaz hidratlar olarak sınıflandırılabilir. Derin deniz madenciliği günümüz ekipman ve araçlar; gemi, rijit boru, tampon, hortum ve hortumun bağlandığı hareketli deniz aracı şeklinde yer alır. Geminin okyanus ve iç dalgalar sebebiyle hareketi ve su derinliği arttıkça karşılaşılan manevra problemleri ampirik, sayısal ve uygulamanın (saha denemelerinin) önemini oldukça hissedilir kılmaktadır. Şimdiye kadar Çin, Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Fransa, Japonya, Güney Kore derin deniz madenciliği üzerinde teorik ve deneysel çok sayıda araştırma yürütmüştür.

Derin deniz madenciliğini uygulamadan önce çevresel olası etkilerin önlenmesi veya bu etkileri hafifletmek için derin deniz alanındaki biyolojik topluluklarının zaman, mekan ve dağılım bilgileri ile derin deniz uygulamalarına karşı ne kadar dayanıklı olabileceği ve iyileşme süreç bilgilerinin yanı sıra derin deniz madencilik çalışmalarında tanımlı koşulların, hangi özelliklerin, hangi koşulun, hangi türler için dikkate alınması gerektiği ve derin deniz ekosistemi için koruyucu yasal gerekçeler ve de geliştirilen hangi yenilikçi teknolojiler ve de araçlar ile sağlanacağı planlanmalıdır. Derin deniz madenciliğinin tehlike değerlendirmesinin yapılabilmesi için deniz organizmaları ve risk değerlendirme senaryolarını destekleyen modelleme araçlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Dünyanın ilk ticari derin deniz madenciliği (DSM) lisansı, yerin 1600 m altındaki bir yataktan bakır ve altın çıkarmak için 2011 yılında Papua Yeni Gine'de Nautilus Minerals'e verilen Solwara 1 projesi, ilk derin deniz madenciliği lisansıydı. Projeye Mas Kagan Tapani Derneği (MAKATA), projenin nesli tükenmekte olan deniz kaplumbağası popülasyonları üzerindeki potansiyel etkilerinden duyduğu endişe, balıkçılığa olası etkisinin araştırılmadığı yönündeki çevresel etkiler ile tolai sanatına etkisi gibi nedenlerin yanı sıra politik ve ekonomik sebepler nedeniyle gerçekleşmemiştir.

Derin deniz olanaklarından (madencilik, tıbbi farmakolojik çalışmalar vb.) sürdürülebilir yararlanmalıyız. ISA'nın 31 ruhsat izni verdiği bilenen sahaları da içine alacak şekilde doğanın korunumu, tıbbi farmakolojik çalışmalar vb. için olası tahribatın kalıcı olmaması ve refah düzeyini arttıran hammadde kazanımını sağlayacak yeni dengeler oluşturulmalıdır. Çin derin denizde gaz hidrat için acil durum eylem plan depoları modellemelerine geçerek, derin deniz maden sahasında görülen canlı türlerini korumayı hedeflemektedir. Ülkemizde aynı hassasiyeti derin deniz deşarjı yapan madenlerin kontrollü için deşarj yayılım haritalarının oluşturulması ile gösterebilir.

Madencilik makineleri tarafından deniz tabanından kaldırılarak oluşan tortu bulutlarının, gerçek madencilik alanının çok ötesine uzanabilen büyük çevresel etki alanı oluşturabilmektedir. Artan çevre hassasiyetini karşılayabilmek için CMV'leri mevcut saha problemlerinin yanı sıra çevresel hassasiyeti mümkün olduğunca sağlanabilir üretilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Bath, A.R. (1989). Deep sea mining technology: Recent developments and future projects. In: Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference (pp.333–340).

Chung, J.S. (2005). Deep-ocean mining technology: Development II. In: Proceedings of the ISOPE Ocean Mining Symposium (pp. 1–6).

Costello, M.J., & Chaudhary, C. (2017). Marine biodiversity, biogeography, deep-sea gradients, and conservation. *Curr. Biol.* 27, 511–527.

Dai, Y., Zhu, X., Chen, L.S., Liu, H., Zhang, T., & Liu, S.J. (2015). A new multi-body dynamic model for seafloor miner and its trafficability evaluation. *Int. J. Simulat. Model.* 14, 732–743.

Deng, L., Lu, H., Liu, S., Hu, Q. Yang, J. Kang, Y. & Sun, P. (2023). Particle anti-accumulation design at impeller suction of deep-sea mining pump and evaluation by CFD-DEM simulation. *Ocean Engineering* 279. 114598.

- Fritz, B., Heidak, P. Vasters, J., Kuhn, T., & Franken, G. (2023). Life cycle impact on climate change caused by metal production from deep sea manganese nodules versus land-based deposits. *Resources, Conservation & Recycling* 193. 106976.
- Glover, A.G. & Smith C.R. (2003). The deep-sea floor ecosystem: current status and prospects of anthropogenic change by the year 2025. *Environ. Conserv.*, 30. 219-241.
- Hoagland, P., Beaulieu, S., Tivey, M.A., Eggert, R.G., German, C., Glowka, L., & Lin, J. (2010). Deep-sea mining of seafloor massive sulfides. *Mar. Policy* 34, 728–732.
- <https://www.pewtrusts.org/en/research-and-analysis/fact-sheets/2017/12/the-clarion-clipperton-zone>
- ISA. (2017). Towards an ISA Environmental Management Strategy for the Area: report of an International Workshop Convened by the German Environmental Agency (UBA), the German Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), and the Secretariat of the International Seabed Authority (ISA) in Berlin, Germany, 20-24 March 2017. ISA Technical Study, 17, p. 122pp.
- ISA. (2020). Recommendations for the Guidance of Contractors for the Assessment of the Possible Environmental Impacts Arising from Exploration for Marine Minerals in the Area Revised Recommendations for EIA at Exploration. ISBA/25/LTC/6/Rev.1.
- ISA. (2018). Draft Regulations on Exploitation of Mineral Resources in the Area. ISBA/24/LTC/WP.1/Rev.1.
- Kaikkonen, L., Venesjarvi, R., Nygard, H., & Kuikka, S. (2018). Assessing the impacts of seabed mineral extraction in the deep sea and coastal marine environments: current methods and recommendations for environmental risk assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 135, 1183–1197.
- Leng, D. Shao, S. Xie, Y. Wang, H., & Liu, G. (2021). A brief review of recent progress on deep sea mining vehicle. *Ocean Engineering*, 228. 108565.
- Liu, S. Liu, C., & Dai. Y. (2014). Status and progress on researches and developments of deep ocean mining equipments. *J. Mech. Eng.* 50. 8-18.
- Lledó, E. S. Bett, B. J. Huvenne, V.A.I. Köser, K., Schoening, T., & Greinert, Jones, D.O.B. (2019). Biological effects 26 years after simulated deep-sea mining. *Scientific Reports* 9.
- Ma, W., Liu, J., Cheng, Y., & Zhu, W. (2023). Study on mesoscopic adhesion characteristics of deep-sea sediment for self-cleaning mechanism of bionic grouser. *Applied Ocean Research* 131, 103451.
- Masuda, Y., Cruickshank, M.J., & Mero, J.L. (1971). Continuous bucket-line dredging at 12,000 feet. In: *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*, 837–841.
- Mobilia, V. Cummings, V.J. Clark, M.R. Tracey, D. & Bell, J.J. (2021). Short-term physiological responses of the New Zealand deep-sea sponge *Ecionemia novaezealandiae* to elevated concentrations of suspended sediments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 541. 151579.
- Morgan, N.B., Cairns, S., Reiswig, H., & Baco, A.R. (2015). Benthic megafaunal community structure of cobalt-rich manganese crusts on Necker Ridge. *Deep. Res. Part I. Oceanogr. Res. Pap.* 104.
- Qi, C., Rao, Q., Liu, Q., & Ma, W. (2019). Traction rheological properties of simulative soil for deep-sea sediment. *J. Oceanol. Limnol.* 37, 62–71.
- Rajesh, S., Gnanaraj, A.A., Velmurugan, A., Ramesh, R., Muthuvel, P., Babu, M.K., Ramesh, N.R., Raphael, D., & Atmanand, M. (2011). Qualification Tests on Underwater Mining System with Manganese Nodule Collection and Crushing Devices, *Proceedings of the Ninth ISOPE Ocean Mining Symposium* 110–115.
- Santos, M. Jorge, P. Coimbra, J. Vale, C. Caetano, M. Bastos, L. Iglesias, I. Guimarães, L. Reis-Henriques, M. & Teles, L. (2018) The last frontier: Coupling technological developments with scientific challenges to improve hazard assessment of deep-sea mining. *Sci. Total Environ.* 627, 1505–1514.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Schlacher, T.A., Baco, A.R., Rowden, A.A., O'Hara, T.D., Clark, M.R., Kelley, C., & Dower, J.F. (2013). Seamount benthos in a cobalt-rich crust region of the central Pacific: conservation challenges for future seabed mining. D. Richardson [ed.]. *Divers. Distrib* 20, 491–50.

Schulz, H., & Zabel, M. (2006). *Marine Geochemistry*. Springer, Second ed 3-540-32143-8.

Sha, F. Xi, M. Chen, X. Liu, X. Niu, H. & Zuo, Y. (2023). A recent review on multi-physics coupling between deep-sea mining equipment and marine sediment. *Ocean Engineering* 276. 114229.

Sharma, R. (2017). *Deep-Sea Mining: Current Status and Future Considerations*. In: Sharma, R. (eds) *Deep-Sea Mining*. Springer, Cham.

Shen, Y., Chen, M., Du, L., & Li, M., (2022). Key mechanical issues and technical challenges of DEEP-SEA mining development system. *Mechanics in Engineering* 44, 1005–1020,05.

Sun, H. Feng, A. You, Y. & Chen, K. (2022). Influence of the internal solitary waves on the deep sea mining system. *Ocean Engineering* 266, 4, 113047.

Teague, J., Allen, M.J., & Scott, T.B. (2018). The potential of low-cost ROV for use in deepsea mineral, ore prospecting and monitoring. *Ocean Eng* 147, 333–339.

Wang, R., Zhu, Z., Su, X., Mianowicz, K., Jia, H., & Wu, K. (2022). Slurry pumps in deep-sea mining: A review of numerical and experimental studies. *Ocean Eng.* 251, 111150.

Wang, M. (2015). *The Development of Deep Seafloor Solid Mineral Resources* Central South University Press, Changsha, Hunan Province, China.

Wu, Q., Yang, J., Lu, H., Lu, W., & Liu, L. (2020). Effects of heave motion on the dynamic performance of vertical transport system for deep sea mining. *Appl. Ocean Res.* 101, 102188.

**KARADENİZ VE EGE DENİZLERİ'NDEN ÖRNEKLENEN *Spicara smaris* (Linnaeus, 1758)
TÜRÜNÜN OTOLİT KÜTLE ASİMETRİSİNDEKİ ALANSAL VARYASYONLAR**

**SPATIAL VARIATIONS IN OTOLITH MASS ASYMMETRY OF SPICARA SMARIS
(LINNAEUS, 1758) SAMPLED FROM THE BLACK AND AEGEAN SEAS**

Lisans Öğrencisi Gülsimay İBİTÜRK¹

¹Lisans Öğrencisi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Samsun, Türkiye.

Doç. Dr. Melek ÖZPİÇAK²

² Doçent, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Samsun, Türkiye.

ÖZET

Bu çalışmada, Karadeniz ve Ege Denizleri'nden örneklenen ekonomik değeri yüksek bir balık olan izmarit, *Spicara smaris* türünün otolit kütle asimetrisinin belirlenmesi ve lokasyonlar arasındaki alansal varyasyonlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Örnekler Karadeniz ve Ege Denizleri'nde ticari avcılık gerçekleştiren balıkçılarda temin edilmiştir. Karadeniz'den 49 birey, Ege Denizinden ise 56 birey örneklenmiştir. Örneklerin total boyları ölçülmüş ($\pm 0,1$ cm) ve sagittal otolitleri sağ-sol ayrımları yapılarak çiftler halinde çıkarılmıştır. Her bir sagittal otolit hassas terazi yardımı ile $\pm 0,0001$ g hassasiyetle tartılmıştır. Elde edilen örneklerin ortalama boy ve ağırlık değerleri (ort \pm se) Karadeniz ve Ege Denizi için sırası ile $12,50 \pm 0,17$ cm, $19,11 \pm 0,903$ g ve $15,47 \pm 0,13$ cm, $34,82 \pm 0,86$ g olarak hesaplanmıştır. Otolit kütle asimetrisi (X) ve mutlak kütle asimetrisi ($|X|$) de lokalitelere göre ayrı ayrı belirlenmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda ortalama otolit kütle asimetrisi (X \pm se) değerleri Karadeniz ve Ege Denizi için sırasıyla $0,00058 \pm 0,0013$ ve $-0,00211 \pm 0,0009$, mutlak kütle asimetrisi ($|X| \pm se$) ise $0,00701 \pm 0,0008$ ve $0,00553 \pm 0,0007$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, otolit kütle asimetrisinin lokaliteler arasında anlamlı farklılık gösterirken (Mann-Whitney U Testi, $P < 0,05$), mutlak otolit kütle asimetrisinin fark göstermediği saptanmıştır (Mann-Whitney U Testi, $P > 0,05$). Ayrıca, X değerinin Karadeniz için balık boyu ile ilişkili olduğu ($P < 0,05$), ve Ege Deniz için ise balık boyu ile ilişkili olmadığı ($P > 0,05$) belirlenmiştir. $|X|$ değerinin ise Karadeniz ve Ege Denizler için balık boyu ile ilişkili olmadığı saptanmıştır ($P > 0,05$). Bu çalışma, Karadeniz ve Ege Denizleri'nden örneklenen izmarit balığının otolit kütle asimetrisi ve mutlak otolit kütle asimetrisinin incelendiği ve balık boyu ile ilişkilerinin değerlendirildiği ilk çalışmadır.

Anahtar Kelimeler: *Spicara smaris*, Karadeniz, Ege Denizi, otolit kütle asimetrisi, mutlak kütle asimetrisi.

ABSTRACT

In this study, it was aimed to determine the otolith mass asymmetry and compare the spatial variations between locations of the picarel, *Spicara smaris*, a commercially important fish species, sampled from the Black and Aegean Seas. Samples were obtained from commercial fishermen in the Black and Aegean Seas. A total of 49 individuals were sampled from the Black Sea and 56 individuals from the Aegean Sea. The total lengths of the samples were measured (± 0.1 cm) and, left and right sagittal otolith pairs were removed, separately. Each sagittal otolith pairs were weighed by a precision balance with an accuracy of ± 0.0001 g. The mean length and weight (mean \pm se) of the samples are calculated as 12.50 ± 0.17 cm, 19.11 ± 0.903 g and 15.47 ± 0.13 cm, 34.82 ± 0.86 g for the Black Sea and the Aegean Sea, respectively. Otolith mass asymmetry (X) and absolute mass asymmetry ($|X|$) were also determined separately according to localities. As a result of the analyses, the mean otolith mass asymmetry (X \pm se) is calculated as 0.00058 ± 0.0013 and -0.00211 ± 0.0009 and the absolute mass asymmetry ($|X| \pm se$) is 0.00701 and 0.00553 ± 0.0007 for the Black Sea and the Aegean Sea, respectively. According to the results of this study, when there were no significant differences between localities for absolute otolith

mass asymmetry ($P>0.05$), there were significant differences for otolith mass asymmetry ($P<0.05$). In addition, it was determined that X is related to fish length for Black Sea ($P<0.05$) but not for Aegean Sea ($P>0.05$). Also, it was determined that the $|X|$ value was not related to fish length for the Black Sea and Aegean Seas ($P>0.05$). This is the first study to examine the otolith mass asymmetry and absolute otolith mass asymmetry and to evaluate their relationship with fish length of picharel sampled from the Black and Aegean Seas.

Keywords: *Spicara smaris*, Black Sea, Aegean Sea, otolith mass asymmetry, absolute mass asymmetry

GİRİŞ

Genellikle "kulak kemikleri" olarak bilinen balık otolitleri, omurgalıların iç kulağında bulunan, ses reseptörleri ve denge organları olarak görev yapan kalsifiye yapılardır (Schulz-Mirbach ve Ladich, 2016; Tuset vd., 2021). Otolit kütle asimetrisi ise akustik fonksiyonların saptanmasında oldukça büyük bir role sahip oldukları için önemli bir çalışma alanı olarak değerlendirilmektedirler (Lychakov vd., 2006; Jawad vd., 2011; Jawad vd., 2017; Yedier vd., 2018; Bouriga vd., 2021; Özpiçak ve Saygın, 2023). Otolitler, tüm kemikli balıkların iç kulağında bulunan biyoinorganik minerallerdir ve ortamdaki su basıncındaki değişiklikleri tespit ederek, ses ve yerçekimini algılayarak kemikli balıklarda oldukça önemli fizyolojik bir role sahiptirler (Popper vd., 1982; Thomas ve Swearer, 2019). Balıkların iç kulaklarında yer alan otolitler; yaş tayini, büyüme, üreme, stok ayrımı, morfometrik, şekil analizleri gibi birçok farklı çalışmada kullanılmaktadır (Polat vd., 2005; Merigot vd., 2007; Saygın vd., 2017; Özpiçak, 2020; Akbay vd., 2022; Özpiçak ve Saygın, 2023; Rangely vd., 2023). Özellikle kemikli balıklarda otolitler kolaylıkla çıkarılabilir ve ölçülebilir olduklarından, otolit kütle asimetrisinin fizyolojik öneminin belirlenmesi için harika bir model olarak değerlendirilmektedirler (Lychakov et al., 2006).

Balıklarda otolitlerin iki taraflı simetrik olması gerekir ancak bazı durumlarda otolit kütle asimetrisi olarak bilinen sol ve sağ otolit kitleleri arasında ağırlık farklılığı görülür (Yedier vd., 2018). Balıklarda farklı sebeplerden ötürü karşılaşılan otolit kütle asimetrisi analiz etmek için matematiksel modeller kullanılmaktadır (Lychakov ve Rebane, 2005). Otolit kütle asimetrisi ile ilgili çeşitli çalışmalara göre X değerleri $-0,2$ ile $+0,2$ arasında değişmektedir (Jawad, 2013; Bouriga vd., 2021). Otolit kütle asimetrisi çalışmaları hem balığın yaşadığı ortam hem de balığın bulunduğu ortama adaptasyonu açısından oldukça önemli bir çalışma alanı olarak değerlendirilmektedir. Literatür incelendiğinde otolit kütle asimetrisi ile ilgili olarak gerçekleştirilen çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmüştür.

Sparidae familyası Akdeniz, Ege Denizi, Adriyatik, Marmara Denizi ve Karadeniz'de yaygın olarak bulunan bir familyadır (Tortonese, 1986; Golani vd., 2006; Vasil'ieva, 2007; Froese ve Pauly, 2017). Türkiye denizlerinde 3 farklı *Spicara* türü yaşamaktadır. Bu türler *Spicara maena* (Linnaeus, 1758), *Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810 ve *Spicara smaris* (Linnaeus, 1758) olarak isimlendirilmiştir. Karadeniz'deki *Spicara* cinsinin tüm türleri, büyümeleri ve gelişmeleri esas olarak bölgesel hidrolojik ve iklimsel faktörlerden ve biyotop koşullarından etkilenen Akdeniz göçmenleridir (Salekhova, 1979). Bu türler içerisinde *Spicara smaris* (Linnaeus, 1758) türü Akdeniz ve Karadeniz arasında oldukça yaygın ve başarılı bir üreme stratejisine sahip olan bir balık türüdür (Melnikova ve Kuzminova, 2022). Bu çalışmada, Karadeniz ve Ege Denizleri'nden örneklenen izmarit, *S. smaris* balığının otolit kütle asimetrisinin belirlenmesi ve lokasyonlar arasındaki alansal varyasyonlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Literatür incelendiğinde türün otolit kütle asimetrisinin belirlendiği ve lokasyonlar arasındaki alansal varyasyonların tespit edildiği herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Örnekleme Çalışmaları

S. smaris örnekleri Ege Denizi ($N=56$) ve Karadeniz'de ($N=49$) ticari avcılık gerçekleştiren balıkçılardan temin edilmiştir. Balık örnekleri, soğuk zincir kullanılarak OMÜ İhtiyoloji Araştırma Laboratuvarı'na getirilmiş ve üzerindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacı ile yıkanmıştır.

Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvara getirilen örneklerin total boyları ölçülmüş (0.1 cm), sağ ve sol ayrımları yapılarak sagittal otolitleri çiftler halinde çıkarılmıştır. Daha sonra sağ ve sol otolit ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tartılmıştır (± 0.0001 g). Otolit kütle asimetrisi (X) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$X = (M_R - M_L) / M$$

M_R sağ otolitin, M_L sol otolitin kütesini ifade etmektedir. M değeri ise sağ ve sol otolitlerin kütlelerinin ortalamasıdır. Otolit kütle asimetrisi değeri, sağ ve sol otolit kütlelerinin birbirine eşit olması durumunda ($M_R = M_L$) 0 (sıfır) olmaktadır.

Balık boyu ile otolit kütle asimetrisi arasındaki doğrusal ilişkiler $X = b \cdot TL + a$ denklemi ile belirlenmiştir. Denklemdaki b değeri otolitin büyüme hızı ile karakterize edilen katsayı, a ise ilişki sabitidir (Lychakov vd., 2008).

Veri Analizleri

Öncelikle sağ ve sol otolit çiftleri arasında ağırlık bakımından farklılık olup olmadığı test edilmiştir. Lokaliteler arasında otolit kütle asimetrisi ve mutlak kütle asimetrisinin fark gösterip göstermediği Mann-Whitney U testi ile karşılaştırılmıştır. Analizlerde MİNİTAB 15.0, SPSS 21.0 ve Excel istatistiksel analiz paket programları kullanılmıştır.

BULGULAR

Karadeniz ve Ege Denizleri'nden örneklenen balıkların minimum ve maksimum total boy değerleri sırası ile 9.5 cm ile 14.5 cm arasında ve 13.7 cm ile 17.6 cm arasında değişmektedir. Örneklerle ait tanımlayıcı istatistik değerleri Tablo 1 ve Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 1. Karadeniz örneklerinin tanımlayıcı istatistik değerleri

Değişkenler	Ortalama	Standart Hata	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Total Boy	12.249	0.171	1.195	9.5	14.5
Çatal Boy	11.212	0.167	1.170	8.5	13.5
Standart Boy	10.120	0.143	1.004	8.0	12.3
Ağırlık	19.112	0.903	6.319	7.380	34.430
Sağ Otolit	0.012404	0.000276	0.001930	0.0081	0.0164
Sol Otolit	0.012359	0.000291	0.002034	0.0081	0.0165

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Tablo 2. Ege Denizi örneklerinin tanımlayıcı istatistik değerleri

Değişkenler	Ortalama	Standart Hata	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Total Boy	15.468	0.131	0.978	13.7	17.6
Çatal Boy	14.295	0.127	0.952	12.8	17.3
Standart Boy	12.788	0.101	0.758	11.5	14.4
Ağırlık	34.824	0.862	6.454	22.720	48.960
Sağ Otolit	0.013530	0.000270	0.002017	0.0101	0.0177
Sol Otolit	0.013534	0.000265	0.001987	0.0101	0.0181

Bu çalışmadan elde edilen veriler sonucunda ortalama otolit kütle asimetrisi ($X \pm se$) değerleri Karadeniz ve Ege Denizi için sırasıyla 0.00058 ± 0.0013 ve -0.00211 ± 0.0009 , mutlak kütle asimetrisi ($|X| \pm se$) ise 0.00701 ± 0.0008 ve 0.00553 ± 0.0007 olarak belirlenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3.

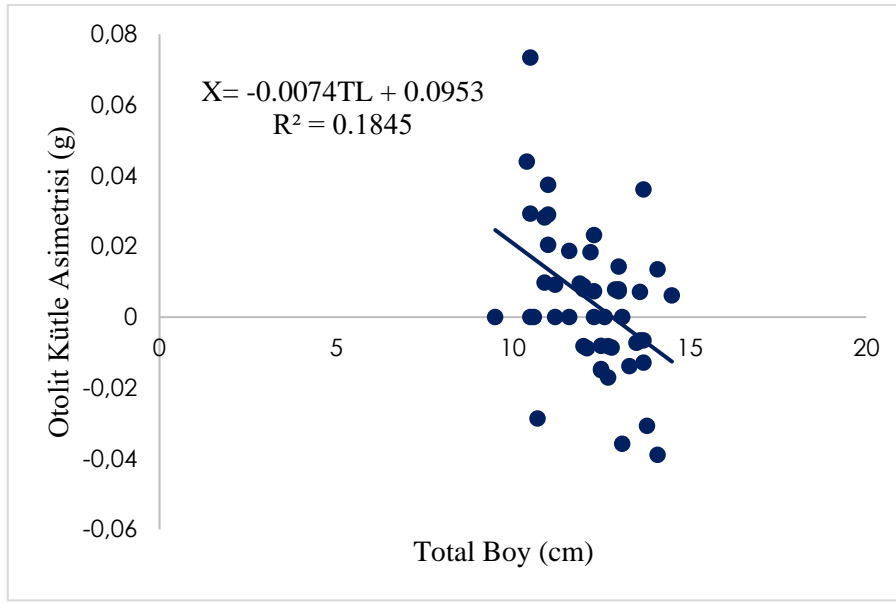
Çizelge 2. Lokalitelere göre otolit kütle/mutlak kütle asimetrisinin tanımlayıcı istatistikleri

Lokalite	Değişken	Min	Maks	Ort± Sh	Ss
Karadeniz	X	-0.02424	0.02020	0.00058 ± 0.00132	0.00922
	X	0.000000	0.024239	0.00701 ± 0.0008	0.005934
Ege	X	-0.022126	0.014750	-0.00211 ± 0.0009	0.007404
	X	0.000000	0.022126	0.00553 ± 0.0007	0.005309

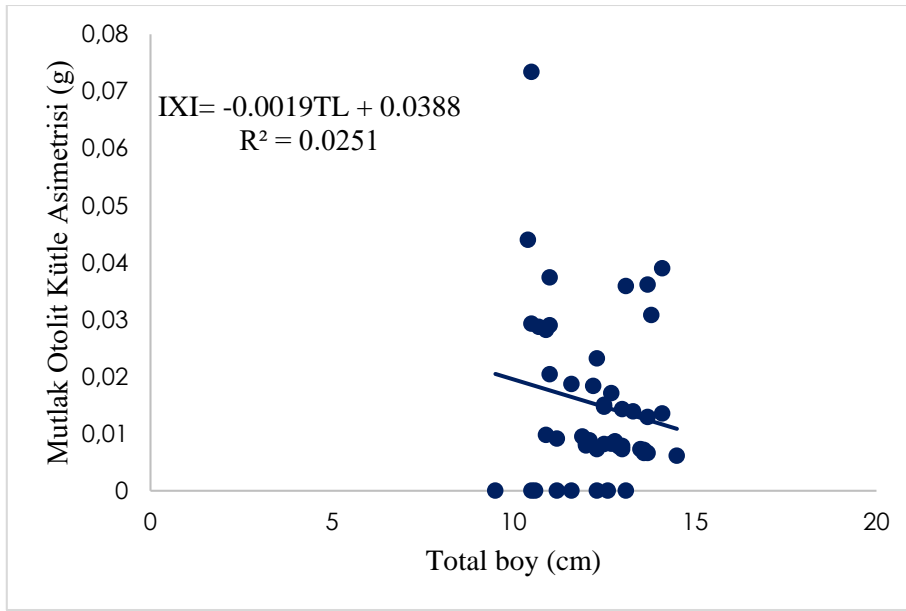
X: Otolit kütle asimetrisi, |X|: Mutlak otolit kütle asimetrisi, Min: Minimum, Maks: Maksimum, Ort: Ortalama, Sh: Standart hata, Ss: Standart sapma

Türün otolit kütle asimetrisinin lokaliteler arasında farklılık göstermediği saptanmıştır (Mann-Whitney U test, $P > 0.05$). Mutlak otolit kütle asimetrisinin ise lokaliteler arasında istatistiki olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (Mann-Whitney U test, $P < 0.05$).

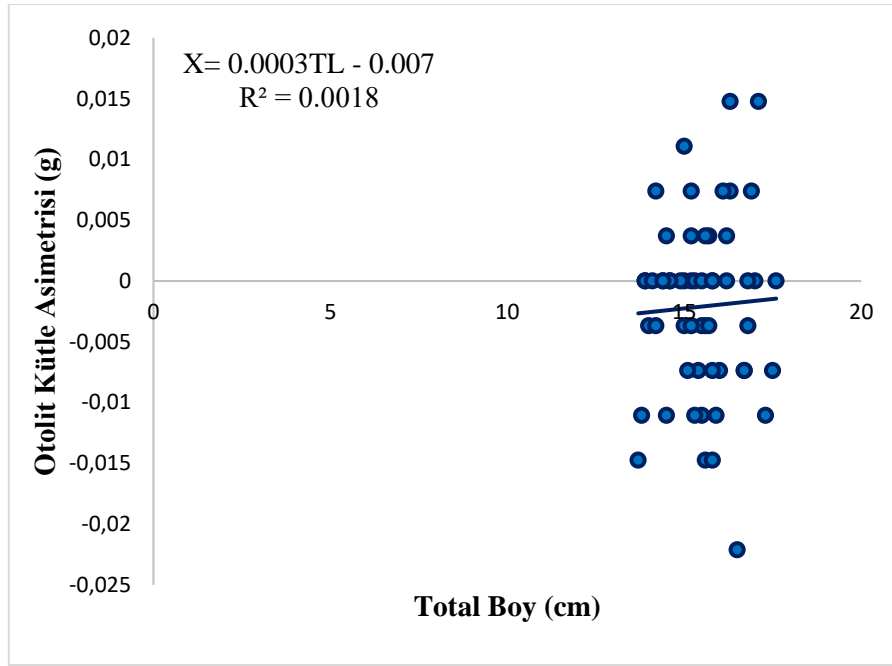
Otolit kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişki denklemleri Karadeniz ve Ege Denizi için sırasıyla $X = -0.0074TL + 0.0953R^2 = 0.1845$ ve $X = 0.0003TL - 0.007R^2 = 0.0018$ olarak bulunmuştur. Otolit mutlak kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişkiler ise Karadeniz için $|X| = -0.0019TL + 0.0388$ ($R^2 = 0.0251$), Ege Denizi için ise $|X| = 0.001TL - 0.0102$ ($R^2 = 0.0368$), olarak hesaplanmıştır (Şekil 1-4). Lokasyonlara göre otolit kütle asimetrisi ve mutlak otolit kütle asimetrisi arasındaki ilişkiler kıyaslandığında; X değerinin Karadeniz için balık boyu ile ilişkili olduğu ($P < 0.05$), Ege Denizi için ise balık boyu ile ilişkili olmadığı ($P > 0.05$), |X| değerinin ise Karadeniz ve Ege Denizler için balık boyu ile ilişkili olmadığı saptanmıştır ($P > 0.05$).



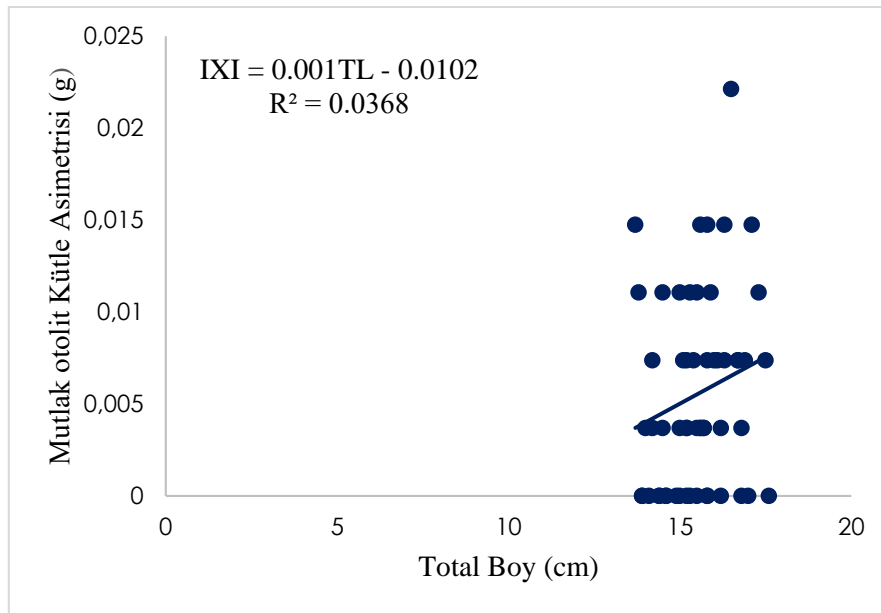
Şekil 1. Karadeniz izmarit bireyleri otolit kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişki



Şekil 2. Karadeniz izmarit bireyleri otolit mutlak kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişki



Şekil 3. Ege Denizi izmarit bireyleri otolit kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişki



Şekil 4. Ege Denizi izmarit bireyleri otolit mutlak kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişki

TARTIŞMA VE SONUÇ

Balıkların otolitleri türden türe göre değişiklik gösteren farklı morfolojik özelliklere sahip olmakla birlikte, göç, beslenme, üreme, stres gibi farklı biyolojik ve ekolojik faktörlerden etkilenmektedirler. Otolit morfolojileri özellikle son yıllarda farklı çalışmaların baş rolü olmuştur. Otolit kütle asimetrisi (x) değeri, tatlısu ve deniz balıklarında genel olarak -0,2 ve +0,2 arasındadır (Lychakov ve Rebane, 2005; Lychakov vd., 2006; Jawad ve Sadighzadeh, 2013). Bu çalışmada Karadeniz ve Ege Denizlerinden örneklenen *S. smarıs* türünün otolit kütle asimetrisi değeri (X) sırası ile $0.00058 \pm 0,0013$ ve -0.00211 ± 0.0009 , mutlak kütle asimetrisi ($|X| \pm se$) ise $0.00701 \pm 0,0008$ ve

0.00553±0.0007 olarak hesaplanmıştır. Elde edilmiş olan sonuçların genel olarak balık türleri için beklenen sonuçlara benzer şekilde -0,2 ile +0,2 değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde Türkiye’de *S.smaris* türünün otolit kütle asimetrisi ve otolit mutlak kütle asimetrisinin incelenmiş olduğu herhangi bir çalışmanın mevcut olmadığı görülmüştür. Farklı balık türlerinin otolit kütle asimetrisi ve mutlak otolit kütle asimetrisinin incelendiği çalışmalar ise mevcuttur (Lychakov vd. 2006; Lychakov vd. 2006; Yedier vd. 2018; Kontaş vd., 2019; Bouriga vd., 2021, Jawad ve Adams, 2022; Özpiçak ve Saygın, 2023). Otolit kütle asimetrisindeki farklılıklar; ekolojik koşullardan, türlerin fizyolojik durumundan ve habitat özelliklerinden etkilenebilir (GrønkJær, 2016). Ayrıca hem genetik hem de çevresel koşulların sagittanın morfolojik değişkenliği üzerinde etkisi vardır (Lombarte vd., 2010; Annabi vd., 2013). Otolit kütle asimetrisindeki değişiklikler, balık yaşamı üzerinde, özellikle de duyma ve denge yeteneklerinde zararlı bir etkiye sahip olabilmektedir.

Literatür incelendiğinde hem deniz hem de tatlısu balıklarında otolit kütle asimetrisi ile mutlak otolit kütle asimetrisinin balık boyu ile ilişkilendirildiği farklı çalışmaların olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilmiş olan bu çalışmada; otolit kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki doğrusal ilişki denklemleri Karadeniz ve Ege Denizi için sırasıyla $X=-0.0074TL+0.0953R^2 = 0.1845$ ve $X=0.0003TL-0.007 R^2=0.0018$, otolit mutlak kütle asimetrisi-balık boyu arasındaki ilişkiler ise Karadeniz için $|X|=-0.0019TL+0.0388$ ($R^2=0.0251$), Ege Denizi için ise $|X|=0.001TL-0.0102$ ($R^2=0.0368$, olarak hesaplanmıştır. Sagittal otolit kütle asimetrisindeki farklılıklar total boy ile birlikte artmasına rağmen, bu durum pelajik balıklara göre dip balıklarında daha fazla görülen bir olgudur (Lychakov ve ark., 2006). Ancak mevcut çalışmanın sonuçlarına göre; Karadeniz için otolit kütle asimetrisi-toplam boy arasında ilişki mevcutken, Ege Denizi bireylerinde herhangi bir ilişki mevcut değildir. Ayrıca her iki lokasyonda da mutlak otolit kütle asimetrisi-toplam boy ($p>0.05$) arasında anlamlı bir ilişki bulunmadığı hipotezi desteklememektedir (Jawad, 2013; Mille vd., 2015; Yedier vd., 2018; Bouriga vd., 2021).

Dünya çapında yapılan çok sayıda araştırmada otolit kütle ve şekil asimetrisi incelenmiştir. Türkiye’de otolit kütle asimetrisi çalışmaları ise sınırlı sayıdadır (Yedier vd., 2018; Kontaş vd., 2019; Özpiçak ve Saygın, 2023). Ancak üç tarafı denizlerle çevrili olan Türkiye’de balıkçılık çalışmalarında balıkların yaşamlarının incelenmesi ve onlardan maksimum verimin alınması oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Evsel, endüstriyel ve tarımsal atıklara maruz kalma, su ortamının giderek bozulmasına neden olmakta ve kirliliğin ekosisteme verdiği zarar daha da kötüleşmektedir (Turgut ve Özgül, 2009). Suda yaşayan hayvanlarda stres, çevrelerindeki kirlilikten kaynaklanır. Balıklarda bu stres gelişimsel dengesizliğe neden olabilmektedir. Bununla birlikte, otolit kütle asimetrisi üzerine yapılan daha önceki araştırmalara göre, çevresel stres ile kirliliğe bağlı asimetri arasında bir bağlantı vardır (Jawad vd., 2012). Dolayısı ile otolit kütle asimetrisi çevresel stresin bir sonucu olarak karşımıza çıkabilmektedir.

Bu çalışma, Türkiye kıyılarından örneklenmiş olan izmarit balığının otolit kütle asimetrisinin-mutlak kütle asimetrisi ve balık boyu arasındaki ilişkilerin incelenmiş olduğu ilk çalışmadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) tarafından yürütülen TÜBİTAK-2209-A (Proje Kodu: 1919B012301490) üniversite öğrencileri araştırma projeleri desteği programı kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK’a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akbay, R., Yilmaz, S., Ozpicak, M., Saygin, S., & Polat, N. (2022). Lagenar otolith morphometry of gibel carp, *Carassius gibelio* (Cyprinidae): Comparisons among four populations in Samsun Province (Turkey). *Journal of Ichthyology*, 62(5), 770-776.
- Annabi, A., Said, K., & Reichenbacher, B. (2013). Interpopulation differences in otolith morphology are genetically encoded in the killifish *Aphanius fasciatus* (Cyprinodontiformes), *Scientia Marina* 77, 2.
- Bouriga, N., Mejri, M., Dekhil, M., Bejaoui, S., Quignard, J. P., & Trabelsi, M. (2021). Investigating otolith mass asymmetry in six benthic and pelagic fish species (Actinopterygii) from the Gulf of Tunis. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 51(2), 193-197.
- Froese, R., & Pauly, D. (Eds.). (2017). FishBase. World Wide Web electronic publication www.fishbase.org, version (accessed February 2017).
- Golani, D., Ozturk, B., & Basusta, N. (2006). Centranchthidae. In *Fishes of the Eastern Mediterranean*. Istanbul: Turkish Marine Research Foundation, 168–169.
- GrønkJær, P. (2016). Otoliths as individual indicators: A reappraisal of the link between fish physiology and otolith characteristics, *Marine and Freshwater Research*, 67:7
- Jawad, L. (2013). Otolith mass asymmetry in *Carangoides caerulepinnatus* (Rüppell, 1830) (family: Carangidae) collected from the sea of Oman. *Croatian Journal of Fisheries: Ribarstvo*, 71(1), 37-41.
- Jawad, L. A., & Sadighzadeh, Z. (2013). Otolith mass asymmetry in the mugilid fish, *Liza klunzingeri* (Day, 1888) collected from Persian Gulf near Bandar Abbas. *Anales de Biología* 35.
- Jawad, L. A., Al-Mamry, J. M., Al-Mamari, H. M., Al-Yarubi, M. M., Al-Busaidi, H. K., & Al-Mamary, D. S. (2011). Otolith mass asymmetry in *Rhynchorhamphus georgi* (Valenciennes, 1846) (Family: Hemiramphidae) collected from the Sea of Oman. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 17(1), 4-12.
- Jawad, L. A., Mehanna, S. F., El-Regal, M. A. A., & Ahmed, Y. A. (2017). Otolith mass asymmetry in two parrotfish species, *Chlorurus sordidus* (Forsskål, 1775) and *Hipposcarus harid* (Forsskål, 1775) from Hurghada, Red Sea Coast of Egypt. *International Journal of Marine Science*, 7.
- Lombarte, A., Palmer, M., Matallanas, J., Gómez-Zurita, J., & Morales-Nin, B., (2010). Ecomorphological trends and phylogenetic inertia of otolith sagittae in *Nototheniidae*. *Environmental Biology of Fishes*, 89.
- Lychakov, D. V., & Rebane, Y. T. (2004). Otolith mass asymmetry in 18 species of fish and pigeon. *Journal of Gravitational Physiology*, 11(3), 17-34.
- Lychakov, D. V., & Rebane, Y. T. (2005). Fish otolith mass asymmetry: morphometry and influence on acoustic functionality. *Hearing Research*, 201(1-2), 55-69.
- Lychakov, D. V., Rebane, Y. T., Lombarte, A., Fuiman, L. A., & Takabayashi, A. (2006). Fish otolith asymmetry: morphometry and modeling. *Hearing Research*, 219 (1-2), 1-11.
- Melnikova, E. B., & Kuzminova, N. (2022). Comparative characteristics of individual growth of *Spicara flexuosa* and *Spicara maena* (Pisces: Centranchthidae) inhabiting the south-western shelf of Crimea, Black Sea. *Journal of Survey in Fisheries Sciences*, 8(3), 17–31.
- Merigot B, Letourneur Y, & Lecomte-Finiger R. (2007). Characterization of local populations of the commonsole *Solea solea* (Pisces, Soleidae) in the NW Mediterranean through otolith morphometrics and shape analysis. *Mar Biol.* 151(3), 997-1008

- Mille, T., Mahe, K., Villanueva, M. C., De Pontual, H., & Ernande, B. (2015). Sagittal otolith morphogenesis asymmetry in marine fishes. *Journal of Fish Biology*, 87(3), 646-663.
- Munday, P.L., Hernaman, V., Dixon, D.L., & Thorrold, S.R. (2011). Effect of ocean acidification on otolith development in larvae of a tropical marine fish, *Biogeosciences Discussions*, 8.
- Ozpicak, M. (2020). Otolith shape and characteristics as a morphological approach to the stock identification in *Barbus tauricus* (Cyprinidae). *Journal of Ichthyology*, 60, 716-724.
- Özpiçak, M., & Saygın, S. (2023). Investigation of otolith mass asymmetry in three stocks of European sardine, *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) from Türkiye. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40(3), 195-200.
- Polat, N., Bostanci, D., & Yılmaz, S. (2005). Differences between whole otolith and broken-burnt otolith ages of red mullet (*Mullus barbatus ponticus* Essipov, 1927) sampled from the Black Sea (Samsun, Turkey). *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 29(2), 429-433.
- Popper, A. N., Platt, C., & Saidel, W. M. (1982). Acoustic functions in the fish ear. *Trends in Neurosciences*, 5, 276-280.
- Rangely, J., de Barros, M. S., Albuquerque-Tenório, M. D., Medeiros, R., Ladle, R. J., & Fabré, N. N. (2023). Assessing interspecific variation in life-history traits of three sympatric tropical mullets using age, growth and otolith allometry. *Fisheries Research*, 260, 106577.
- Saygın, S., Özpiçak, M., Elp, M., Polat, N., Atıcı, A. A., & Akçanal Ödün, N. (2017). Comparative analysis of otolith features of Tarek (*Alburnus tarichi* (Güldenstädt, 1814)) from different lakes across Van basin (Van, Erçek, Nazik, Aygır) (Turkey). *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, 3(2), 91-99.
- Schulz-Mirbach, T., & Ladich, F. (2016). Diversity of inner ears in fishes: possible contribution towards hearing improvements and evolutionary considerations. In Sisneros, J. (Ed.) *Fish Hearing and Bioacoustics: An Anthology in Honor of Arthur N. Popper and Richard R. Fay* (343–394 pp). Springer International Publishing AG.
- Thomas, O. R., & Swearer, S. E. (2019). Otolith biochemistry—a review. *Reviews in Fisheries Science & Aquaculture*, 27(4), 458-489.
- Tortonese, E., (1986). Centracanthidae. In: Whitehead P.J.P, Bauchot M.L., Hureau J.C., Nielsen J., Tortonese E. (Eds.), *Fishes of the North-eastern Atlantic and Mediterranean Paris:UNESCO. II*, 908–911.
- Turgut, E. & Özgül, G. (2009). Sucul Ekosistemin İzlenmesinde Kirlilik Biyoindikatörü Olarak Balık Parazitlerinin Kullanılması. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 26(1), 13-18.
- Tuset, V. M., Otero-Ferrer, J. L., Siliprandi, C., Manjabacas, A., Marti-Puig, P. & Lombarte, A. (2021). Paradox of otolith shape indices: routine but overestimated use. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 78(6), 681-692.
- Vasil'eva, E. D. (2007). Fish of the Black Sea. Qualifier with color illustrations collected by SV Bogorodsky for marine, brackish, euryhaline and anadromous species. All-Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography, 104–107
- Yedier, S., Bostanci, D., Kontaş, S., Kurucu, G., & Polat, N. (2018). Fluctuating asymmetry in otolith dimensions of *Trachurus mediterraneus* collected from the Middle Black Sea. *Acta Biologica Turcica*, 31(4), 152-159.

DÜŞÜK MALİYETLİ GRAFİT VE SELÜLOZ ASETAT KOMPOZİT ANTİSTATİK FİLMLER

LOW COST GRAPHITE AND CELLULOSE ACETATE COMPOSITE ANTISTATIC FILMS

Öğr.Gör.Dr. Gülşen TAŞKIN¹

¹Öğr.Gör.Dr., Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, Türkiye.

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7564-9777>

Doç.Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM²

²Doç.Dr., Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, Türkiye.

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3712-7713>

Öğrenci Türkan Şevval COŞKUNER³

³Öğrenci, Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, Türkiye.

ÖZET

Biyobozunur polimer bazlı elektrolitler malzeme bilimi alanında ilgi görmektedir. Hafif olması, düşük sıcaklıkta sentez prosesi, düşük maliyetli olması, aşındırıcı olmaması ve toksik olmaması gibi avantajlara sahiptirler. Biyobozunurluk ve doğal bolluk özellikleriyle öne çıkan selüloz asetat (CA), endüstride ve biyotipte yaygın olarak kullanılmaktadır. Mükemmel termal stabilite, metanole düşük izin verilebilirlik ve zenginleştirilmiş fonksiyonel gruplar vb. gibi ek avantajlar, CA'yı ambalaj malzemesi için ideal bir alternatif olarak kabul etmektedir. Ancak CA'nın antistatik özelliği zayıftır; birincisi statik elektrik birikmesine ve ardından ciddi sorunlara (örneğin toz çekme, iç içe geçme ve elektrik çarpması) neden olur. Polimerlerin antistatik özelliklerini geliştirmek için en kolay strateji, karbon, metal ve metal oksit malzemeler gibi elektriksel iletken dolgu maddelerinin eklenmesidir. Grafit (Grp), üstün elektron hareketliliği sayesinde polimerlerin antistatik özelliğini geliştirmek için mükemmel bir aday olarak kabul edilir. Bu arada, grafenin ultra yüksek mekanik özellikleri, kompozitin gelişmiş mekanik özelliklerini kendiliğinden geliştirebilir. Bu çalışmada CA polimerine grafit eklenerek elektriksel iletkenliğinin artması ve gerek ambalajlamada gerekse diğer uygulamalarda kullanılabilir çevre dostu malzeme geliştirilmesi hedeflenmiştir. Grafenin dağılmasına yardımcı olmak üzere 1,3,4-Thiadiazole-2,5-dithiol (BT-I) kullanılmıştır. CA'ya grafit ile iyi bir uyumluluk sağlayacağından, CA kompozitinin antistatik özelliklerinin geliştirmesi makul bir şekilde beklenmektedir. Sonuç olarak çalışmada, hazırlanan CA+BT-I-Grp kompozit filmlerinin su tutma kapasitesi, şişme oranı, proton iletkenliği ve elektriksel iletkenliği incelenmiştir. En yüksek su tutma kapasitesine sahip membran CA+BT-I-50Grp olarak belirlenmiştir. Membranların impedans ölçümlerinde en düşük yük transfer direnci değeri yine CA+BT-I-50Grp de elde edilmiştir. En iyi proton iletkenliği CA+BT-I-50 Grp membranlarında bulunmuştur. Geliştirilmiş bu çevre dostu bu membranların basit üretimi, proton iletkenliği ve antistatik özellikleri göz önüne alınırsa, CA+BT-I-Grp kompozit filmi paketlemede, yakıt hücrelerinde kullanılabilecek yeni bir malzeme olarak umut vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Selüloz Asetat, grafit, antistatik film.

ABSTRACT

Biodegradable polymer-based electrolytes are attracting interest in the field of materials science. They have advantages such as being lightweight, having a low-temperature synthesis process, low cost, non-corrosive and non-toxic. Cellulose acetate (CA), distinguished by its biodegradability and natural

abundance properties, is widely used in industry and biomedicine. Excellent thermal stability, low permissibility to methanol and enriched functional groups, etc. Additional advantages such as make CA an ideal alternative for packaging material. However, the antistatic property of CA is poor; the former causes a build-up of static electricity and subsequent serious problems (e.g., dust attraction, ingress, and electrocution). The most straightforward strategy to improve electrically conductive fillers such as carbon, metal, and metal oxide materials. Graphite (Grp) is considered an excellent candidate to improve the antistatic properties of polymers due to its superior electron mobility. Meanwhile, the ultra-high mechanical properties of graphene can spontaneously enhance the advanced mechanical properties of the composite. In this study, we aimed to increase electrical conductivity by adding graphite to the CA polymer and develop an environmentally friendly material for packaging and other applications. 1,3,4-Thiadiazole-2,5-dithiol (BT-I) was used to aid in the dispersion of graphene. It is expected that the antistatic properties of the CA composite will be enhanced, as it will give CA good compatibility with graphite. As a result of the study, the water retention capacity, swelling ratio, proton conductivity, and electrical conductivity of the prepared CA+BT-I-Grp composite films were examined. The membrane with the highest water retention capacity was determined as CA+BT-I-50Grp. In the impedance measurements of the membranes, We again obtained the lowest load transfer resistance value in CA+BT-I-50Grp.CA+BT-I-50 Grp membranes. Considering the simple production, proton conductivity, and antistatic properties, CA+BT-I-Grp composite film is promising as a new material for packaging and fuel cells.

Keywords: Cellulose acetate, graphite, antistatic film.

GİRİŞ

Tüm polimerik iletken kompozitlerin, yani iletken ve yalıtkan bileşenlerin makromoleküler yapıda olduğu kompozitlerin hazırlanması son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Düşük maliyeti, hafifliği, tasarım esnekliği, korozyona karşı direnci ve seri üretim kolaylığı nedeniyle polimer bazlı iletken kompozitler, enerji depolama, antistatik paketleme, elektro-optik cihazlar gibi çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Baughman, vd., 2002; Blanchet, vd., 2003). Yapılan çalışmalarda, istenen uygulamalara göre inorganik/organik bileşenlere sahip hibrit nano-kompozit polimer malzemelerin hazırlanması önemli gelişmelerdendir (Ballav, vd., 2004; Maity, ve Biswas, 2006). Bu bağlamda polimerlerin iletkenlik özelliklerini geliştirmek için en kolay strateji, karbon, metal ve metal oksit gibi iletken dolgu maddelerinin polimer yapısına eklenmesidir.

Karbon kompozitler, kimyasal sensörler (Araújo, vd., 2019), süper kapasitörler (Li ve Wei, 2013) ve yakıt hücreleri (Antunes, vd., 2011) dahil olmak üzere çok sayıda uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit (Grp), iyi elektriksel iletkenlik ve düşük maliyetin birleşiminden dolayı en popüler karbon kaynağıdır (Pradela-Filho, vd., 2017; Dungchai, vd., 2009)

Selüloz, türevleriyle birlikte önemli endüstriyel ve akademik ilgi toplayan önemli bir doğal polimer sınıfıdır. Selüloz asetat (CA), özel olarak, su arıtma (Lalia, vd., 2013; Porada, vd., 2013), gaz ayırma (Das, 2018), ilaç salımı ve sensör imalatları (Barsan, vd., 2009) dahil çeşitli uygulamalar için matris olarak yaygın şekilde kullanılan bir polimerdir. Geniş uygulanabilirlik esas olarak düşük maliyet, düşük toksisite ve film oluşturma kabiliyetinden kaynaklanmaktadır. Rungsawang ve ark. (2016) elektrokimyasal sistemlerin imalatında CA kullandıklarını ve CA'ı, kağıt bazlı elektroanalitik cihazlar üretmek için kullandıklarını ifade etmişlerdir. Barsan ve ark. (2009), grafit ve CA bazlı karbon kompozit elektrotların üretimini gerçekleştirmişler ve C vitamini örneklerinde askorbat tespiti üzerine çalışmışlardır. Wang ve ark. (1987), klorpromazin ve trimipramini belirlemek için CA ile modifiye edilmiş bir camı karbon elektrot (GCE) üretmişlerdir. Ayrıca mükemmel termal stabilite, metanol ve zenginleştirilmiş fonksiyonel gruplara düşük izin verilebilirlik vb. gibi ek avantajlara sahip CA, ambalaj malzemesi için de ideal bir alternatif polimerdir (Araujo, vd.,2020; Claro, vd., 2016; Muhmed, vd., 2020; Rajeswari, vd., 2020). Ancak CA'nın antistatik özelliği zayıf olduğu için geliştirilmiş antistatik özelliklerine sahip CA bazlı bir polimerik film malzemesinin geliştirilmesi oldukça arzu edilmektedir.

Bu çalışmada CA polimerine grafit eklenerek elektriksel iletkenliğinin artması ve gerek ambalajlamada gerekse diğer uygulamalarda kullanılabilir çevre dostu malzeme geliştirilmesi hedeflenmiştir. Grafenin dağılmasına yardımcı olmak üzere 1,3,4-Thiadiazole-2,5-dithiol (BT-I) kullanılmıştır. CA'ya grafit ile

iyi bir uyumluluk sağlayacağından, CA kompozitinin antistatik özelliklerinin geliştirmesi makul bir şekilde beklenmektedir.

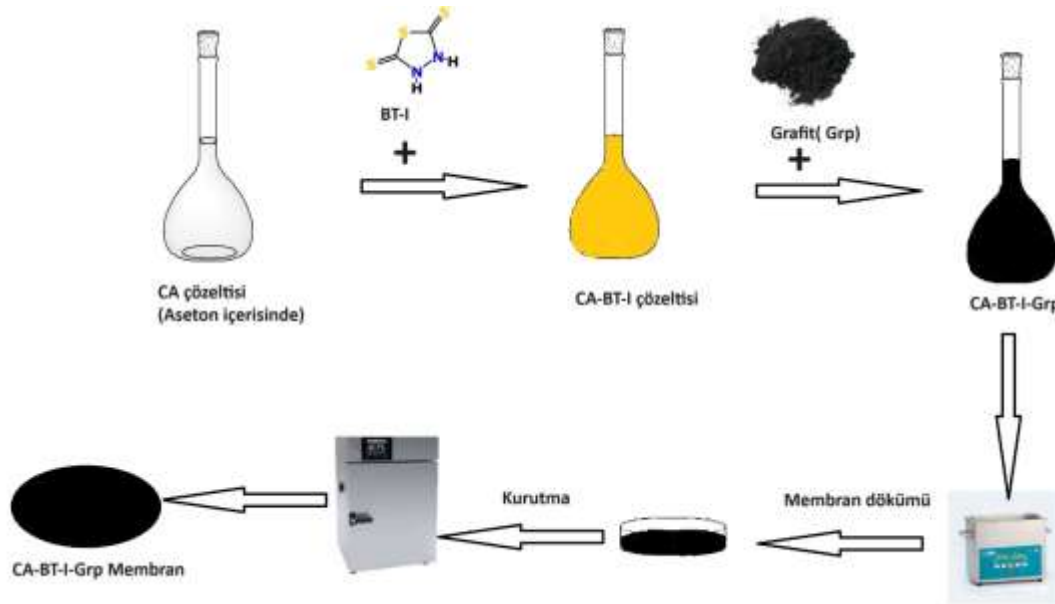
YÖNTEM

Kimyasallar

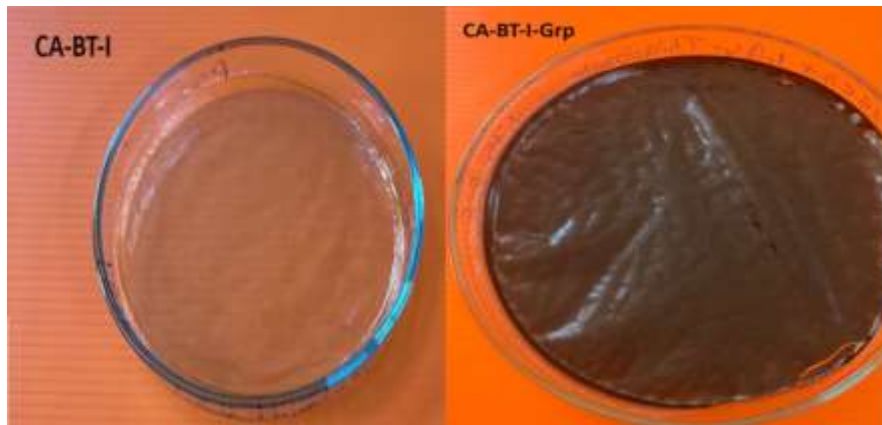
Membranların hazırlanmasında temel polimer olarak Aldrich marka CA (50 000 g/mol; % 39,7 asetil içerikli) kullanıldı. 1,3,4-thiadiazole-2-5-dithiol (BT-I) Bostonchem (Boston USA)'den temin edilmiştir. Aseton Sigma Aldrich'ten alınmıştır.

Membranların Hazırlanması

Çalışmada kullanılan membranlar (CA+BT-I-Grp) döküm yöntemi ile CA'ın aseton içinde % 5 (m/v)'lik çözeltileri ile hazırlandı. % 5 (m/v) CA çözeltisinin içerisine polimer katı kütlelerinin %5'i oranında 1,3,4-thiadiazole-2-5-dithiol (BT-I) ilave edilerek homojen bir çözelti elde edildi. Homojen karışıma kütleye % 25-50-75 oranlarında grafit ilave edilerek 30dk karıştırma ardından 15 dk ultrasonik banyoda homojen dağıtılması ile CA+BT-I-Grp çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden belirli hacimlerde petri kaplarına döküm yapıldı ve tam kuruluğa ulaşmaya kadar 45°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu (Şekil 1). Hazırlanan membranların görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Membran hazırlama prosesi



Şekil 2. Hazırlanan membranların görüntüleri

Su Tutma Kapasitesi (%)

İletken membranların iyon iletimi su yardımı ile gerçekleşmektedir. Membran su tutma kapasitesinin yüksek olması, örneğin proton iletkenliği açısından önemli rol oynamaktadır. Membran, belirli ölçülerde kesilerek, yaklaşık 80 °C sıcaklıkta belirli bir süre etüvde bekletilmekte ve analize hazır hale getirilmektedir. Membran numunesinin kütlesi hassas terazi yardımı ile ölçülerek kaydedilmiştir. Numune deiyonize su içerisinde 25 °C 24 saat boyunca bekletilerek ıslak tartımı alındı. Elde edilen kuru ve yaş membran kütleleri, Eşitlik 1'de verilen denklemde yerine yazılarak su tutma oranının yüzde cinsinden değeri hesaplanmaktadır (Park vd., 2022).

$$\text{Su tutma oranı (\%)} = \frac{m_{\text{yaş}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (1)$$

Şişme Analizi (%)

Şişme yüzdesi analizi, kuru membran ile nemlenmiş membranın kalınlık ve yüzey alanı ölçüleri arasındaki farklılıkların tespiti için yapılmaktadır. Kalınlıkta gerçekleşen artış, membranların iletkenlik değerini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, membranlar üzerinde şişme yüzdesinin olabildiğince düşük olması hedeflenmektedir. Şişme deneyinin gerçekleştirileceği membranlar belirli ölçüde kesilmekte ve yaklaşık 80°C sıcaklıkta etüvde belirli bir süre bekletilerek tamamen kurutulmuştur. Kurutulmuş membranın kalınlığı (T_{kuru}) farklı bölgelerden ölçülerek belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada membran, yaklaşık 25°C sıcaklığa sahip deiyonize su içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Membran üzerinde bulunan su uzaklaştırılarak, hızlı bir şekilde nemli kalınlık ($T_{\text{yaş}}$) ölçümü yapılmıştır. Analiz ile elde edilen ölçüm değerleri Eşitlik 2'de yerine yazılarak kalınlık şişme yüzde değerleri elde edilmektedir.

$$\text{Kalınlık şişme oranı (\%)} = \frac{T_{\text{yaş}} - T_{\text{kuru}}}{T_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (2)$$

Membran İletkenliği

İletken membran karakteristiği için yüksek öneme sahip olan iletkenlik parametresinin belirlenmesi, empedans analizi ile gerçekleştirilmiştir. Membran empedans değerinin minimum ve iletkenlik değerinin de maksimum olması hedeflenmektedir. Membran üzerine, belirli genlik ve frekans aralığında alternatif akım sinyalleri gönderilmekte ve sinyallerden gelen cevaplar kaydedilerek membranın öz direnç değeri belirlenmektedir. Bu belirleme sürecinde 4 problu hücre sistemi istasyonu (Hollanda, Ivium marka, Compactstat modeli) kullanılmıştır. Membranlar için yüksek öneme sahip olan iletkenliğin hesaplanması amacı ile kullanılan denklem, Eşitlik 3'de verilmiştir (Sacca vd., 2016,).

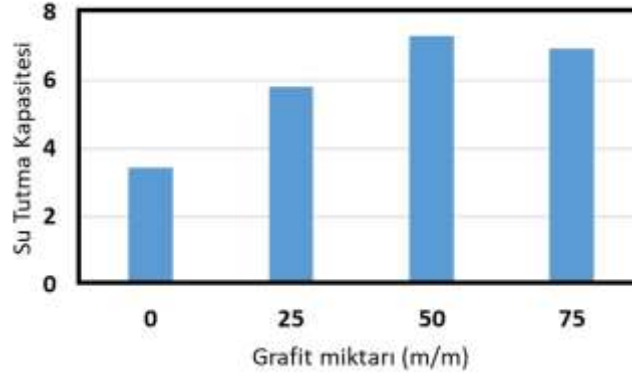
$$\sigma = \frac{L}{RTW} \quad (3)$$

Eşitlikte bulunan L proplar arası mesafeyi (cm), σ proton iletkenliğini (S/cm), R iç direnç değerini (ohm), W numune genişliğini (W) ve T ise numune kalınlığını (cm) ifade etmektedir.

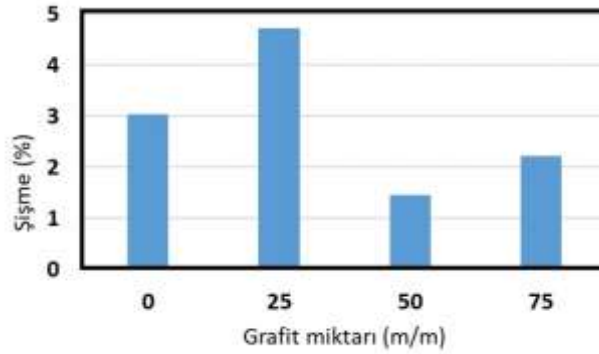
SONUÇLAR

Membranların Su Tutma Kapasitesi ve Şişme Oranı

Membran performansını önemli ölçüde etkileyen parametrelerden su tutma kapasitesi, şişme özellikleri ve yüzey alanındaki değişim oda sıcaklığında belirlendi. İki sıcaklıkta gerçekleştirilen su tutma kapasitesi ve şişme deneylerinin sonuçları Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmektedir.



Şekil 3. Membranların su tutma kapasitesi

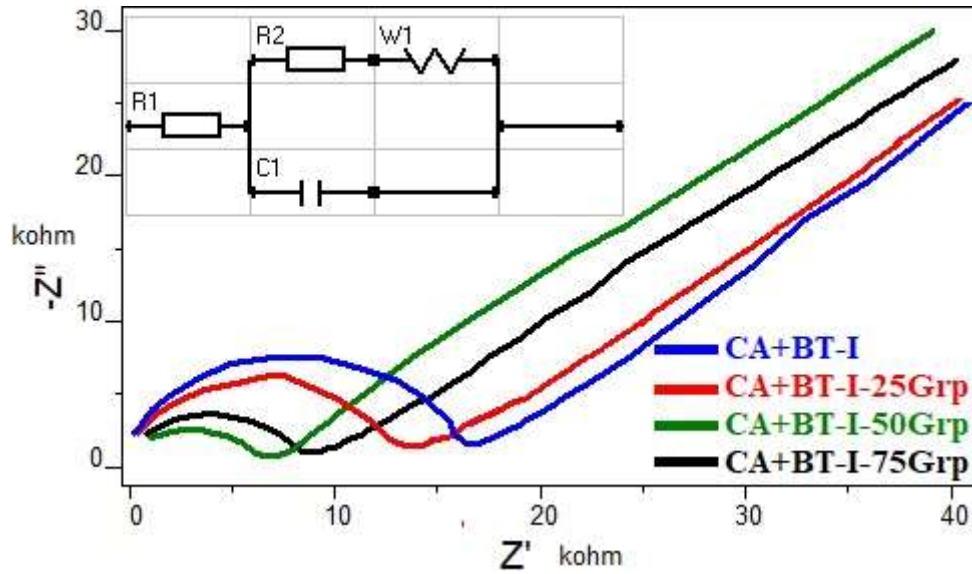


Şekil 4. Membranların şişme değerleri

Şekil 3 incelendiğinde, CA+BT-I-50Grp membranlarının su tutma kapasitesi daha yüksektir. Membran su tutma kapasitesinin yüksek olması, iletkenliği artırıcı bir özelliktir. CA+BT-I-75Grp membranlarında ise su tutma kapasitesinde ki azalma Grp taneciklerinin üstün doldurma kapasitesi nedeniyle atfedilebilir (Sharma, vd., 2021). Buna karşın Şekil 4’ de görüldüğü gibi şişme değerlerinde en düşük şişme CA+BT-I-50Grp membranlarında elde edilmiştir. Şişmenin artması ile membran kalınlığı artar ve buna bağlı olarak difüzyon direnci artar, iletkenliğin azalması söz konusu olur. Bu nedenle membranlarda daha iyi bir iletkenlik için maksimum su tutma kapasitesi minimum şişme değeri istenmektedir (Chen, vd., 2021). Burada su tutma kapasitesi yüksek, şişme değeri düşük olan CA+BT-I-50Grp membranlarının iletkenliğinin diğer membranlara göre daha yüksek olması beklenmektedir.

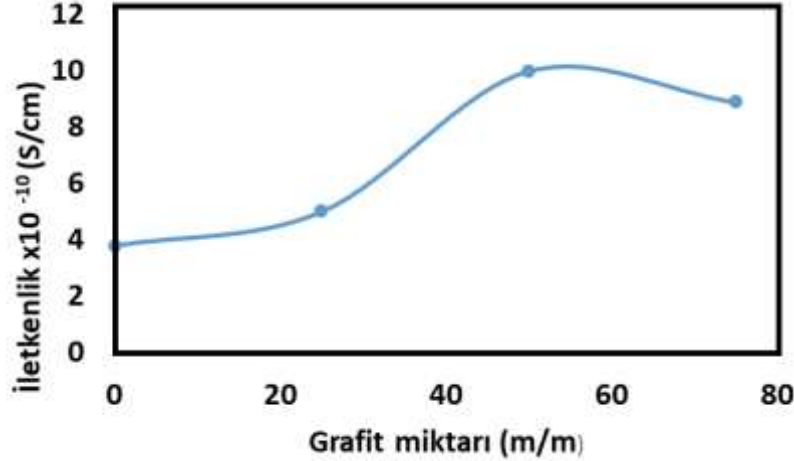
Membran İletkenlikleri

CA+BT-I (mavi çizgi), CA+BT-I-25Grp (kırmızı çizgi), CA+BT-I-50Grp (yeşil çizgi) ve CA+BT-I-75Grp (siyah çizgi) membranlarının EIS tekniği ile 0,1 Hz-100kHz frekans aralığında ve 0,01 V amplitude değerinde Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler Şekil 5’de verilmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri arayüz programı ile fitlenerek, önerilen uygun devre modeli Şekil 5’in içinde görülmektedir. Nyquist grafiklerde yüksek frekans bölgesinde ki yarım daire biçimli kısım, yük transfer direncine karşılık gelmektedir. En büyük direncin CA+BT-I membranında olduğu ve %25 ve %50 grafit katkılı membranlarda kademeli olarak azaldığı, %75 grafit katkılı membranda ise tekrar direncin arttığı görülmektedir. Sonuç olarak grafit kompozit üretmek için en iyi koşul %50 grafitir. CA+BT-I-50Grp için gözlemlenen daha düşük direnç değerinin elde edilmiş olması, %50 grafitin polimerik matris içinde daha iyi dağılmasına atfedilebilir. Bu da daha büyük aktif yüzey alanlarına yol açar. Ancak CA+BT-I-75Grp için aktif elektrokimyasal alanda bir azalma gözlenmektedir ki bu, bu bileşimin kullanılmasıyla grafitin polimerik matris içerisinde daha az dağılmasından dolayı beklenen bir durumdur.



Şekil 5. CA-BT-I-Grp membranlarının EIS tekniği ile 0,1 Hz-100kHz frekans aralığında ve 0,01 V amplitude değerinde elde edilen Nyquist grafikleri

Şekil 6, düzenli yapılar elde edildikten sonra CA+BT-I, CA+BT-I-25Grp, CA+BT-I-50Grp ve CA+BT-I-75Grp kompozit filmlerin oda sıcaklığındaki Eşitlik 3'ten hesaplanan iletkenlik değerlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yapıya Grp'nin girmesi ile membranların iletkenlik değerleri değişmiş ve iletkenliğin büyük ölçüde kompozitlerdeki Grp'nin miktarına bağlı olduğu görülmüştür. En yüksek iletkenlik CA+BT-I-50Grp'de elde edilmiştir. Bu membranlarda iletkenliği yüksek olan Grp'nin polimer matrisi içerisinde iyi dağılması ve güçlü arayüzey etkileşimi ile CA+BT-I kompozitlerinin elektriksel özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirilmesinden sorumlu olabilir.



Şekil 6. CA+BT-I-Grp membranlarının iletkenlikleri

SONUÇLAR

Bu çalışma, doğadaki polimer malzemelerin iletken materyaller eldesi için basit bir yaklaşım sağlar. Bu çalışma CA+BT-I membranlarının yapısına Grp ilave edilmesi ile membranların iletkenlik özelliklerindeki değişim için ön bir çalışma özelliği taşımaktadır. Sonuç olarak çalışmada, hazırlanan CA+BT-I-Grp kompozit filmlerinin su tutma kapasitesi, şişme oranı, proton iletkenliği ve elektriksel iletkenliği incelenmiştir. En yüksek su tutma kapasitesine sahip membran CA+BT-I-50Grp olarak belirlenmiştir. Membranların impedans ölçümlerinde en düşük yük transfer direnci değeri yine CA+BT-I-50Grp de elde edilmiştir. En iyi proton iletkenliği CA+BT-I-50 Grp membranlarında bulunmuştur. Geliştirilmiş bu çevre dostu bu membranların basit üretimi, proton iletkenliği ve antistatik özellikleri

göz önüne alınırsa, CA+BT-I-Grp kompozit filmi paketlemede, yakıt hücrelerinde kullanılabilecek yeni bir malzeme olarak umut vaat etmektedir.

KAYNAKLAR

Antunes, R. A., De Oliveira, M. C., Ett, G., & Ett, V. (2011). Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2945-2961.

Araujo T, Bernardo G, Mendes A (2020) Cellulose-based carbon molecular sieve membranes for gas separation: a review. *Molecules* 25(15):3532.

Araújo, D. A., Pradela-Filho, L. A., Santos, A. L., Faria, A. M., Takeuchi, R. M., Karimi-Maleh, H., & Santos, A. L. (2019). Uncured polydimethylsiloxane as binder agent for carbon paste electrodes: application to the quantification of propranolol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 1988-1998.

Ballav, N., Maity, A., & Biswas, M. (2004). Preparation and characterization of a conducting nanocomposite of polyN-vinylcarbazole with acetylene black. *Materials chemistry and physics*, 87(1), 120-126.

Barsan, M. M., Pinto, E. M., Florescu, M., & Brett, C. M. (2009). Development and characterization of a new conducting carbon composite electrode. *Analytica Chimica Acta*, 635(1), 71-78.

Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792.

Blanchet, G. B., Fincher, C. R., & Gao, F. (2003). Polyaniline nanotube composites: A high-resolution printable conductor. *Applied physics letters*, 82(8), 1290-1292

Chen, F., Dong, W., Lin, F., Ren, W., & Ma, X. (2021). Composite proton exchange membrane with balanced proton conductivity and swelling ratio improved by gradient-distributed POSS nanospheres. *Composites Communications*, 24, 100676.

Claro PIC, Neto ARS, Bibbo ACC et al (2016) Biodegradable blends with potential use in packaging: a comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films. *J Polym Environ* 24(4):363-371

Das, R. (Ed.). (2018). *Carbon nanotubes for clean water* (pp. 85-106). Switzerland AG: Springer International Publishing.

Dungchai, W., Chailapakul, O., & Henry, C. S. (2009). Electrochemical detection for paper-based microfluidics. *Analytical chemistry*, 81(14), 5821-5826.

Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., & Hilal, N. (2013). A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination*, 326, 77-95.

Li, X., & Wei, B. (2013). Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, 2(2), 159-173.

Maity, A., & Biswas, M. (2006). Recent progress in conducting polymer, mixed polymer-inorganic hybrid nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(3), 311-351.

Muhmed SA, Nor NAM, Jaafar J et al (2020) Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: a review. *Energ Ecol Environ* 5(2):85-107.

Park, H., Tinh, V. D. C., Kim, D. 2022. "Surface hydrophilization toward the proton conductive porous PTFE substrate impregnating SPEEK for polymer electrolyte membranes", *Progress in Organic Coatings*, 163, 106643.

Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. M. (2013). Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in materials science*, 58(8), 1388-1442.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Pradela-Filho, L. A., Araújo, D. A. G., Takeuchi, R. M., & Santos, A. L. (2017). Nail polish and carbon powder: An attractive mixture to prepare paper-based electrodes. *Electrochimica Acta*, 258, 786-792.

Rajeswari A, Christy EJS, Swathi E et al (2020) Fabrication of improved cellulose acetate-based biodegradable films for food packaging applications. *Environ Chem Ecotoxicol* 2:107–114.

Rungsawang, T., Punrat, E., Adkins, J., Henry, C., & Chailapakul, O. (2016). Development of Electrochemical Paper-based Glucose Sensor Using Cellulose-4-aminophenylboronic Acid-modified Screen-printed Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 28(3), 462-468.

Sacca, A., Carbone, A., Gatto, I., Pedicini, R., Freni, A., Patti, A., Passalacqua, E. 2016. “Composites Nafion-titania membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties and electrochemical performance”, *Polymer Testing*, 56, 10-18.

Sharma, M., Mondal, P., Sontakke, A. D., Chakraborty, A., & Purkait, M. K. (2021). High performance graphene-oxide doped cellulose acetate based ion exchange membrane for environmental remediation applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-22.

Wang, J., Bonakdar, M., & Pack, M. M. (1987). Glassy carbon electrodes coated with cellulose acetate for adsorptive stripping voltammetry. *Analytica chimica acta*, 192, 215-223.

MUSLUK SUYUNDA KURŞUN (II) TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL BİR SENSÖRÜN HAZIRLANMASI

PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR THE DETERMINATION OF LEAD (II) IN TAP WATER

Doç. Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM

Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, Türkiye.

Öğr.Gör.Dr. Gülşen TAŞKIN

Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, Türkiye.

Öğrenci Özge BEKTAŞ

Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, Türkiye.

ÖZET

Ağır metaller arasında kurşun, akülerde, benzinde ve boyalarda kullanılması nedeniyle çevrede en sık karşılaşılan toksik kirletici maddedir. Çevresel, gıda ve biyolojik numuneler gibi çeşitli ortamlarda kurşun(II) iyonu (Pb(II)) bulunabilir. Bu nedenle ağır metal iyonları insan vücuduna besinlerle, içme suyuyla, solunum sistemiyle ve deri tarafından emilme yoluyla girebilmektedir. İnsan vücuduna giren kurşun, hipertansiyon, akciğer kanseri, böbrek hasarı, nörolojik hastalıklar gibi kritik sağlık etkilerine neden olabilir. Bu nedenle kurşunun tayini önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada Pb(II) tayini için bir elektrokimyasal sensör hazırlanması amaçlanmıştır. Pb(II) tayini için ucuz, iletken ve kolay bulunabilme özelliklerine sahip olan grafit kalem ucu (PGE) 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (124T3T) ile dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak kaplanmış ve elektrokimyasal bir sensör (124T3T/PGE) hazırlanmıştır. Hazırlanan 124T3T/PGE sensörünün yüzeyi CV ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan sensör kullanılarak Pb(II) iyonunun tayini için destek elektrolit ortamının türü ve pH değeri gibi optimum deney şartları belirlenmiştir. Ardından belirlenen optimum deney şartlarında sensörün analitik performansı incelenmiştir ve gerçek numune olarak musluk suyunda Pb(II) tayini diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan gerçek numune analiz çalışması 102,83 ve 103,25 geri kazanım ve %3,73 ile %4,69 bağıl standart sapma değerleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar hazırlanan modifiye elektrot yüzeyinin Pb(II) tayini için iyi bir analitik performans sergilediğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kurşun, zehirli, voltametrik tayin, elektrokimyasal sensör.

ABSTRACT

Among heavy metals, lead is the most common toxic contaminant in the environment due to its use in batteries, gasoline, and paints. Lead(II) ion (Pb(II)) can be found in a variety of media, such as environmental, food, and biological samples. Therefore, heavy metal ions can enter the human body through food, drinking water, the respiratory system, and absorption by the skin. Lead entering the human body can cause critical health effects such as hypertension, lung cancer, kidney damage, and neurological diseases. Therefore, the determination of lead is important. Therefore, this study aimed to prepare an electrochemical sensor for the determination of lead (II). Graphite pencil tip (PGE), which is cheap, conductive, and easily available for the determination of Pb(II), was coated with 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (124T3T) using the cyclic voltammetry (CV) technique and an electrochemical sensor was used. (124T3T/PGE) was prepared. The surface of the prepared 124T3T/PGE sensor was

characterized using CV and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Optimum experimental conditions, such as the type and pH value of the supporting electrolyte medium, were determined for the determination of Pb(II) ion using the prepared sensor. Then, the analytical performance of the sensor was examined under the determined optimum experimental conditions and the determination of Pb(II) in tap water as a real sample was made using the differential pulse voltammetry technique. The real sample analysis study was carried out with recovery values of 102.83 and 103.25 and relative standard deviation values of 3.73% and 4.69%. These results show that the prepared modified electrode surface exhibits good analytical performance for the determination of Pb(II).

Keywords: Lead, toxic, voltammetric determination, electrochemical sensor

GİRİŞ

Ağır metaller arasında kurşun, akülerde, benzinde ve boyalarda kullanılması nedeniyle çevrede en sık karşılaşılan toksik kirletici maddedir. Çevresel, gıda ve biyolojik numuneler gibi çeşitli ortamlarda kurşun(II) iyonu (Pb(II)) bulunabilir [1]. Bu nedenle ağır metal iyonları insan vücuduna besinlerle, içme suyuyla, solunum sistemiyle ve deri tarafından emilme yoluyla girebilmektedir. İnsan sistemimizdeki büyük miktardaki ağır metal iyonları bile hipertansiyon, akciğer kanseri, böbrek hasarı, nörolojik hastalıklar vb. gibi kritik sağlık etkilerine neden olabilir. Pb(II) iyonu nispeten uzun bir biyolojik yarı ömre sahiptir ve çok tehlikeli etkilere sahiptir. Pb(II) hem sinir sisteminde hem de hemoglobinin biyosentezinde olumsuz etkilere neden olur [2]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) yönergelerine göre içme suyunda bulunan Pb(II) iyonu için izin verilebilecek en yüksek derişim 0,001 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu nedenle çeşitli numune örneklerinde Pb(II) iyon derişiminin tayininin doğru yapılması büyük önem taşımaktadır ve Pb(II) iyonunun doğru tayini için yöntem geliştirme çalışmaları çevre, gıda ve tıp sektöründe her zaman önemli bir konu olmuştur.

Pb(II) iyonu tayini hem elektrokimyasal [1] hem de spektroskopik [3-5] tekniklerle yapılabilmektedir. Ancak spektroskopik yöntemlerin kullanımında pahalı ekipmanlara ve genellikle ön hazırlık yapılmasına ihtiyaç duyulması nedeniyle elektrokimyasal teknikler tercih edilebilir. Ayrıca elektrokimyasal teknikler taşınabilir ve düşük güç ihtiyacı olan cihazlarla uygulanabilir olması nedeniyle tercih edilmektedir [6, 7]. Buna ilave olarak, elektrokimyasal yöntemlerle tayinde kullanılmak üzere, elektrot yüzeylerinin çeşitli organik moleküllerle modifiye edilmesiyle eskisinden daha iyi bir analitik performans sergileyen yeni bir elektrot yüzeyi elde edilebilir. Modifikasyon işlemi ile çalışma elektrodu olarak sıklıkla tercih edilen camı karbon elektrot, altın ve platin gibi katı elektrot yüzeyleri, daha düşük tayin sınırı, daha geniş bir çalışma aralığı, daha iyi bir seçicilik ve daha iyi tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi üstün analitik performans özellikleri kazanabilir. Zafer ve diğerleri yaptıkları çalışmada, camı karbon elektrot yüzeyini 1H-1,2,4-triazole-3-thiol molekülü ile dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak kaplamışlardır. Elde ettikleri yeni modifiye yüzeyinde Pb(II) tayini için çalışma aralığını 0,03-8,59 mM olarak, tayin sınırını ise 6,64 nM olarak elde etmişlerdir [1]. Ancak çalışmalarda özellikle camı karbon, altın ve pilatin gibi katı elektrot kullanımı oldukça maliyetlidir. Bu nedenle grafit yapılı kalem uçlarının çalışma elektrodu olarak kullanımı, iletken yüzeyleri ve düşük maliyetleri gibi özellikleri nedeniyle bu yüzeylere iyi bir alternatiftir.

Bu çalışmada, Pb (II) tayini için ucuz, iletken ve kolay bulunabilme özelliklerine sahip olan grafit kalem ucu (PGE) 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (124T3T) ile dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak kaplanmış ve elektrokimyasal bir sensör (124T3T/PGE) hazırlanmıştır. Hazırlanan 124T3T/PGE sensörünün yüzeyi CV ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan sensör kullanarak Pb(II) iyonunun tayini için destek elektrolit ortamının türü ve pH değeri gibi optimum deney şartları belirlenmiştir. Ardından sensörün analitik performansı incelenmiştir ve gerçek numune olarak musluk suyunda Pb(II) tayini yapılmıştır.

YÖNTEM

Kimyasallar

PbNO₃ Carlo Erba'dan ve 124T3T Sigma Aldrich'ten elde edilmiştir. Bu çalışmada 124T3T çözeltisi, 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde derişimi 1×10^{-3} M olarak hazırlandı. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Stok Britton-Robinson tamponu (BR), ve 2,5 g H₃BO₃, 2,3 mL buzlu asetik asit ve 2,7 mL konsantre H₃PO₄'ün ultra saf su içerisinde çözünüp hacminin 1 litreye tamamlanmasıyla hazırlandı. BR tamponunun pH değerleri HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Cihazlar ve Kullanılan Aparatlar

Tüm elektrokimyasal deneylerde bir elektrokimyasal iş istasyonu (Hollanda, Ivium marka, Compactstat modeli) ve çalışma, referans ve karşı elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücre sistemi (BASi, C3 hücre standı, ABD) kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak 3,0 mm çaplı GC elektrodu (ABD, BASi, MF-2012) kullanıldı. Karşı elektrot olarak Pt tel (ABD, BASi, MW-1032) kullanıldı. Susuz ortam çalışmalarında Ag/Ag⁺ (ACN'de 0,01 M) elektrot (BASi, MW-2021, ABD) ve sulu ortam çalışmalarında Ag/AgCl/NaCl(sat.) referans elektrot (ABD, BASi, MF-2052) kullanıldı. GC elektrot yüzeyini temizlemek için ultrasonik banyo (Almanya, Isolab marka) kullanıldı. Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su (Çin, Heal Force marka, Smart P modeli) kullanıldı. Destekleyici elektrolit çözeltisinin pH değerini ölçmek ve ayarlamak için dijital bir pH metre (Tayvan, PL-700PC modal, Ezodo marka) kullanıldı.

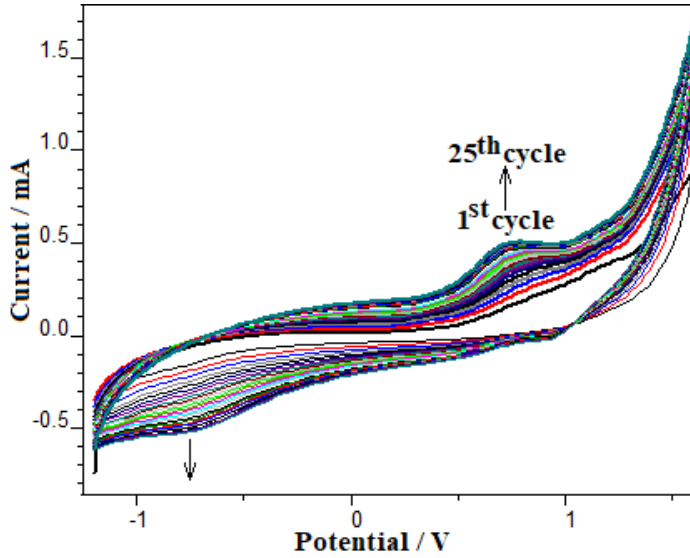
Kurşun (II) Tayini İçin Elektrokimyasal Sensörün Hazırlanması

Modifikasyon işlemine başlamadan önce elektrot yüzeyleri bir kağıt yardımıyla parlatılmıştır. Sadece alt yüzeyleri açıkta kalacak şekilde yan yüzeyleri teflon bantla kaplanmış ve bir bakır tel ile elektrik iletkenliği sağlanmıştır. Hazırlanan PGE elektrotlar 0,1 M KCl içeren 1×10^{-2} M 124T3T çözeltisinde CV tekniği ile $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızıyla -1,2 ile +1,6 V potansiyelleri arasında 25 çevrim sayısı ile tarama yapılarak kaplanmıştır. Kaplama için uygun olan kaplama sayısı yapılan deneyler ile belirlenmiştir.

SONUÇLAR

Kurşun (II) Tayini İçin Elektrokimyasal Sensörün Hazırlanması Sırasında Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogram

Kaplama işlemi için hazırlanan PGE elektrotlar 0,1 M KCl içeren 1×10^{-2} M 124T3T çözeltisinde CV tekniği ile $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızıyla -1,2 ile +1,6 V potansiyelleri arasında 25 çevrim sayısı ile tarama yapılarak kaplanmıştır. Bu işleme ait voltamogram Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de ilk (1.) ile son (25.) döngü arasındaki farklılık açıkça görülmektedir. Döngü sayısının artması ile +0,75 V da akımı kademeli olarak artan yükseltgenme piki ve yaklaşık -0,75 V'da akımı kademeli olarak artan indirgenme piki görülmektedir. Döngü sayısının artmasıyla pik akımlarında meydana gelen değişiklikler kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [8].

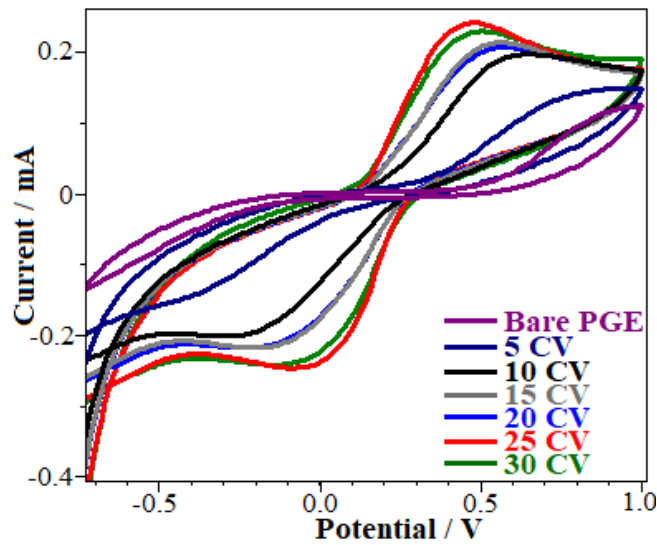


Şekil 1. 124T3T/PGE elektrodunun hazırlanma voltamogramları

124T3T/PGE Elektrodunun Dönüşümlü Voltametri Tekniği İle Karakterizasyonu

Sensör olarak hazırlanan modifiye elektrotların pratik karakterizasyonlarının elektrokimyasal teknikler ile yapılabilmesi mümkündür. Bu amaçla ilk olarak, sulu ortamda hazırlanan 0,1 M KCl çözeltisinde herbirinin derişimi 1×10^{-3} M olan ferrisiyanür ve ferrosiyanür çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 2’de ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin yalın PGE elektrot yüzeyinde iyi tanımlanmış indirgenme-yükseltgenme pikleri görülmemiştir. Ancak PGE elektrot yüzeyinin 124T3T molekülü ile kaplanmasından sonra ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin redoks pikleri görülmüştür. Bu durum, yüzeyin 124T3T molekülü ile kaplanmasından sonra yüzeyde ferrisiyanür/ferrosiyanür çiftinin redoks sürecini ve elektron transferini kolaylaştırdığını göstermektedir.

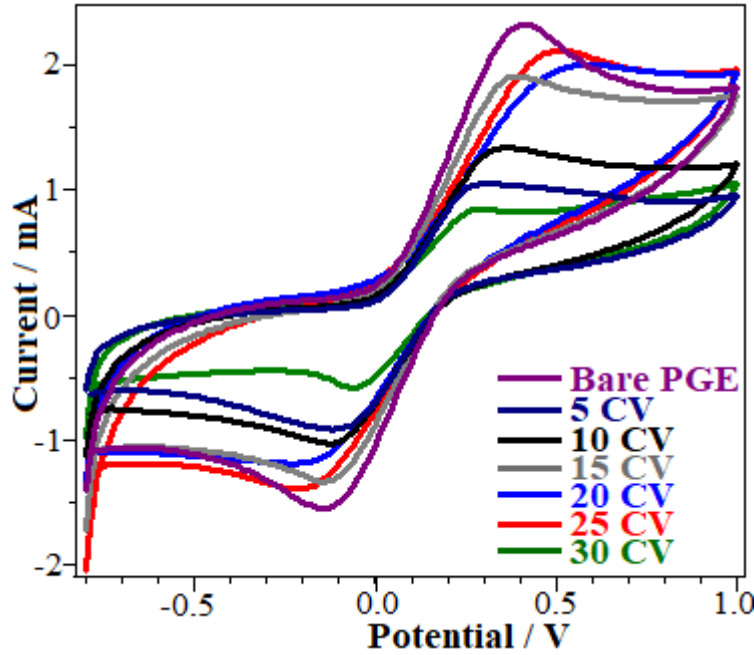
Kaplama süreci için uygun olan döngü sayısını belirlemek amacıyla 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 döngü sayılarıyla hazırlanan 124T3T/PGE sensörü ile ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin CV’leri alınmıştır. 25 döngü sayısına (kırmızı çizgi) kadar ferrisiyanür/ferrosiyanüre ait redoks pik akımları giderek artmış, ancak 30 döngü sayısı (yeşil çizgi) ile kaplama ile pik akımlarında az miktarda azalma görülmüştür. Pik akımlarının en yüksek olduğu döngü sayısının 25 olmasından dolayı, kaplamada kullanılacak optimum döngü sayısının 25 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2. Yalın PGE ve 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 döngü sayıları ile hazırlanan 124T3T/PGE modifiye elektrotlar ile 0,1 M KCl çözeltisinde herbirinin derişimi 1×10^{-3} M olan ferrisiyanür ve ferrosiyanür çözeltileri ortamında alınan CV’ler.

Ardından, susuz ortamda ferrosen redoks probu kullanılmıştır. Ferrosen yüksüz bir moleküldür. Çözücü olarak asetonitril ile hazırlanan 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloro borat çözeltisi ile 1×10^{-3} M ferrosen çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 3’de yalın PGE yüzeyinde (mor çizgi) ferrosen redoks probunun iyi tanımlanmış indirgenme-yükseltgenme pikleri görülmektedir. 5 döngü sayısı ile kaplama ile pik akım değerleri büyük ölçüde düşmüştür. Döngü sayısı 25’e gelinceye kadar kademeli olarak artmış, 30 döngü sayısında tekrar düşmüştür. Bu nedenle yapılan ferrosen testi ile de kaplama için en uygun döngü sayısının 25 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

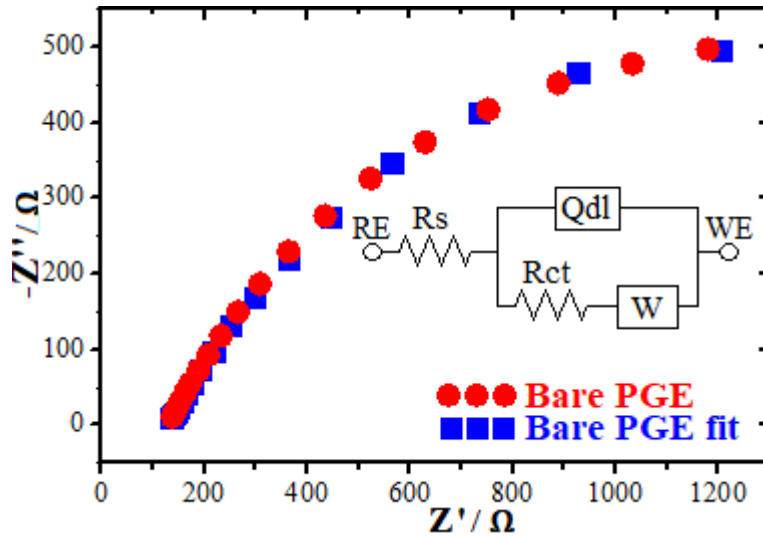
Ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çifti ve Ferrosen redoks probu kullanılarak CV tekniği ile yapılan bu çalışmayla, modifikasyon işlemi ile PGE elektrot yüzeyinin özelliklerinin değiştiği ve dolayısıyla yüzeyin başarıyla modifiye edildiği sonucu çıkarılabilir [9].



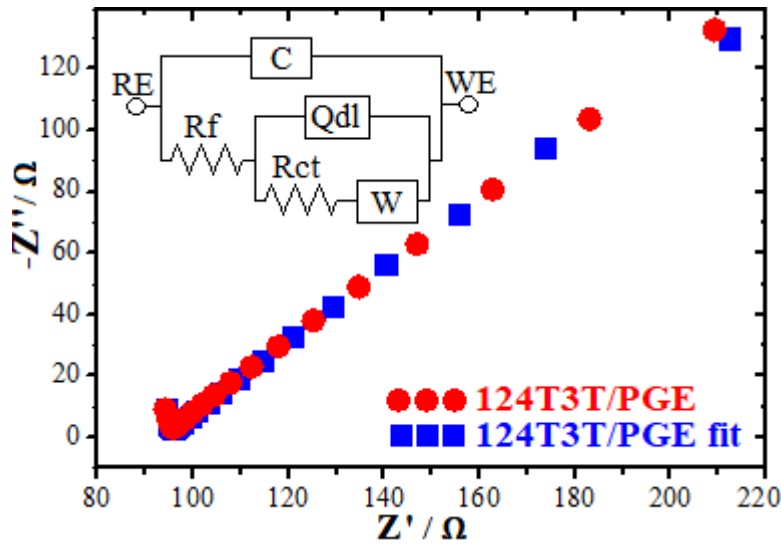
Şekil 3. Yalın PGE ve 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 döngü sayıları ile hazırlanan 124T3T/PGE modifiye elektrotlar ile asetonitril ortamında 0,1 M TBATFB çözeltisinde 1×10^{-3} M olan ferrosene ait CV’ler.

124T3T/PGE Sensörünün Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği İle Karakterizasyonu

Elektrot yüzeyinde kaplanmış polielektrolit, yüzey aktif maddeler, iletken polimerler, nanomalzemeler veya yarı iletken malzemeler, elektrotun çift katmanlı kapasitansını ve arayüzey elektron transfer direncini değiştirir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile kaplama işleminden sonra elektrotların arayüz özelliklerinde meydana gelen değişimler hakkında faydalı bilgiler elde edilen güçlü bir tekniktir. Sulu ortamda hazırlanan 0,1 M KCl çözeltisinde 1×10^{-3} M ferrisiyanür/ferrosiyanür çözeltisi hazırlanmıştır. Modifikasyon işleminden önce ve sonra elektrot yüzeylerinin direnç özellikleri EIS yöntemi ile incelenmiştir. Yalın PGE ve 124T3T/PGE yüzeyleri için elde edilen Nyquist grafikleri ve buna karşılık gelen devre elemanları sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5’de verilmiştir. Fitleme ile elde edilen devre elemanlarından R_{ct} ile gösterilmiş olan direnç, yük transfer direncini temsil etmektedir [10]. Yalın PGE ve 124T3T/PGE elektrot yüzeyleri için bu grafikler incelendiğinde, PGE elektrot yüzeyinin 124T3T filmi ile kaplanmasından sonra, ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin redoks süreçlerindeki elektron transferine karşı direncin belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin CV tekniği ile gösterdiği elektrokimyasal davranışı desteklemektedir. Sonuç olarak, EIS tekniği ile yapılan çalışma ile modifikasyon işleminden sonra PGE elektrot yüzeyinin direnç özelliklerinin değiştiği görülmektedir. Ayrıca tüm devre elemanlarının değerleri Tablo 1’de verilmiştir.



Şekil 4. Yalın PGE elektrodunun EIS tekniği ile ferrisiyanür/ferrosiyanür ortamında karakterizasyonu ve devre elemanları



Şekil 5. 124T3T/PGE elektrodunun EIS tekniği ile ferrisiyanür/ferrosiyanür ortamında karakterizasyonu ve devre elemanları

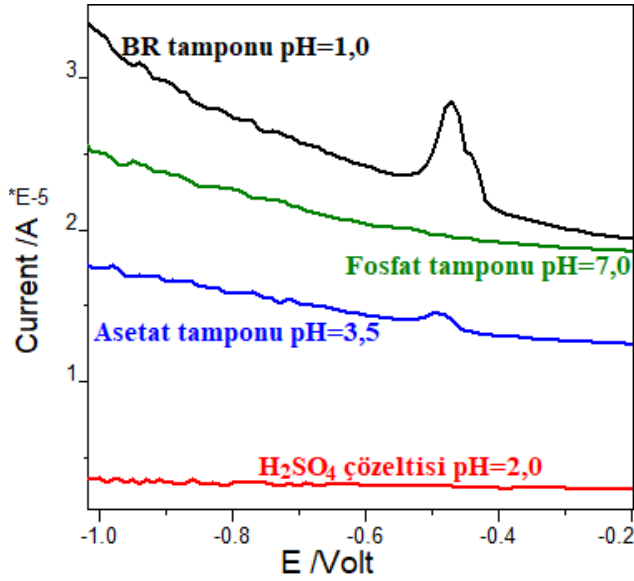
Tablo 1. Yalın PGE ve 124T3T/PGE elektrotları için EIS ölçümlerinin fitlenmesi sonucunda elde edilen devre elemanları değerleri

Elektrot	R_s (Ω)	R_f (Ω)	R_{ct} (Ω)	C ($s^N \Omega^{-1}$)	Q_{dl} ($s^N \Omega^{-1}$)	N	W ($s^{1/2} \Omega^{-1}$)
Yalın PGE	128	-	1646	-	2.59×10^{-5}	0.591	3.89×10^{-4}
124T3T/PGE	2.82	92.24	15.17	1.9×10^{-9}	4.95×10^{-5}	0.805	5.93×10^{-4}

Kurşun (II) İyonunun Hazırlanan 124T3T/PGE Sensörü İle Tayini İçin Uygun Destek Elektrolit Ortamının Belirlenmesi

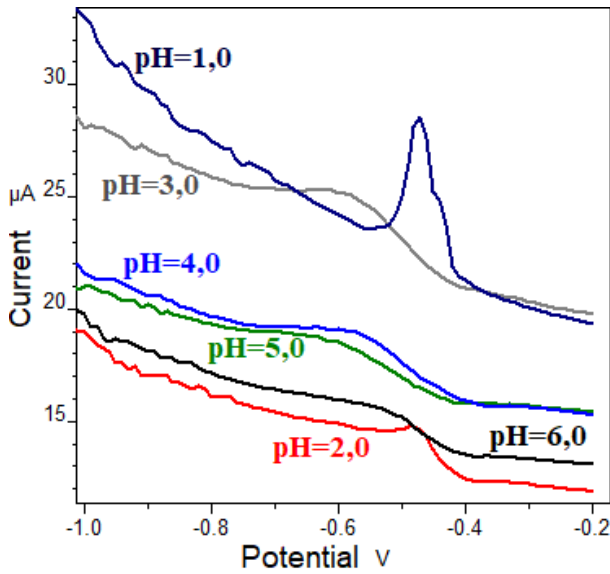
Hazırlanan 124T3T/PGE sensörü yüzeyinde Pb(II) tayini için uygun destek elektrolit ortamını belirlemek amacıyla fosfat tamponu (PBS), Britton-Rabinson (BR) tamponu, asetat tamponu (ABS) ve H_2SO_4 çözeltisi ortamlarında 8×10^{-5} M Pb(II) nin yükseltgenme pik akımları diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 6'da verilmiştir.

Şekilde görülebileceği gibi, Pb(II) nin yükseltgenme piki için en yüksek akım değeri pH 1.0 BR ortamında (siyah çizgi) elde edilmiştir. Bu nedenle 124T3T/PGE sensörü ile Pb(II) nin tayini için uygun destek elektrolit çözeltisinin BR tamponu olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. pH=7,0 PBS, pH=1,0 BR, pH=2,0 H₂SO₄, pH=3,5 ABS, 8×10^{-5} M Pb(II) nin diferansiyel puls voltamogramları

Hazırlanan 124T3T/PGE sensörü yüzeyinde Pb(II) tayini için uygun olan destek elektrolit çözeltisinin BR tamponu olduğuna karar verilmesinin ardından farklı pH değerlerine sahip BR tamponu (pH 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ve 6,0) ortamlarında 8×10^{-5} M Pb(II) nin diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 7’de görülmektedir. Pb(II) ye ait yükseltgenme piki için en yüksek akım değeri pH=1,0 BR tamponu ortamında elde edilmiştir. Bu nedenle, 124T3T/PGE sensörü yüzeyinde Pb(II) tayini için uygun olan destek elektrolit ortamının pH=1,0 BR tamponu ortamı olduğuna karar verilmiştir.

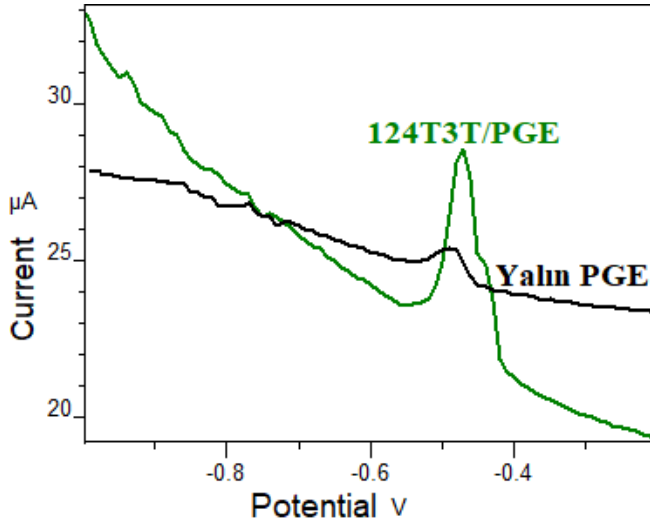


Şekil 7. pH 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 BR tamponu ortamlarında 8×10^{-5} M Pb(II) nin 124T3T/PGE elektrot yüzeylerinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

Yalın PGE Ve 124T3T/PGE Elektrot Yüzeylerinde Pb(II)'nin Katodik Pik Akımlarının Karşılaştırılması

8×10^{-5} M Pb(II) nin indirgenme piki yalın PGE ve 124T3T/PGE elektrot yüzeylerinde optimum deney şartlarında DPV tekniği ile elde edilmiştir. Alınan voltamogramlar Şekil 8’de görülmektedir. Yalın PGE yüzeyinde elde edilen pik akım değeri 0,85 μA iken 124T3T/PGE modifiye elektrot yüzeyinde 5,97 μA

olmuştur. PGE yüzeyinin 124T3T molekülü ile kaplanmasından sonra yüzeyinde indirgenen Pb(II) nin anodik akımının yaklaşık olarak 7 kat arttığını göstermektedir. Bu durum, Pb(II) tayini açısından 124T3T/PGE yüzeyinin PGE yüzeyinden daha avantajlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. Yalnız PGE ve 124T3T/PGE elektrot yüzeylerinde 8×10^{-5} M Pb(II) nin alınan diferansiyel puls voltamogramları

Pb(II) İyonunun Hazırlanan 2ANA-GC Sensörü İle Tayini, Çalışma Aralığı ve LOD Değerinin Tespiti

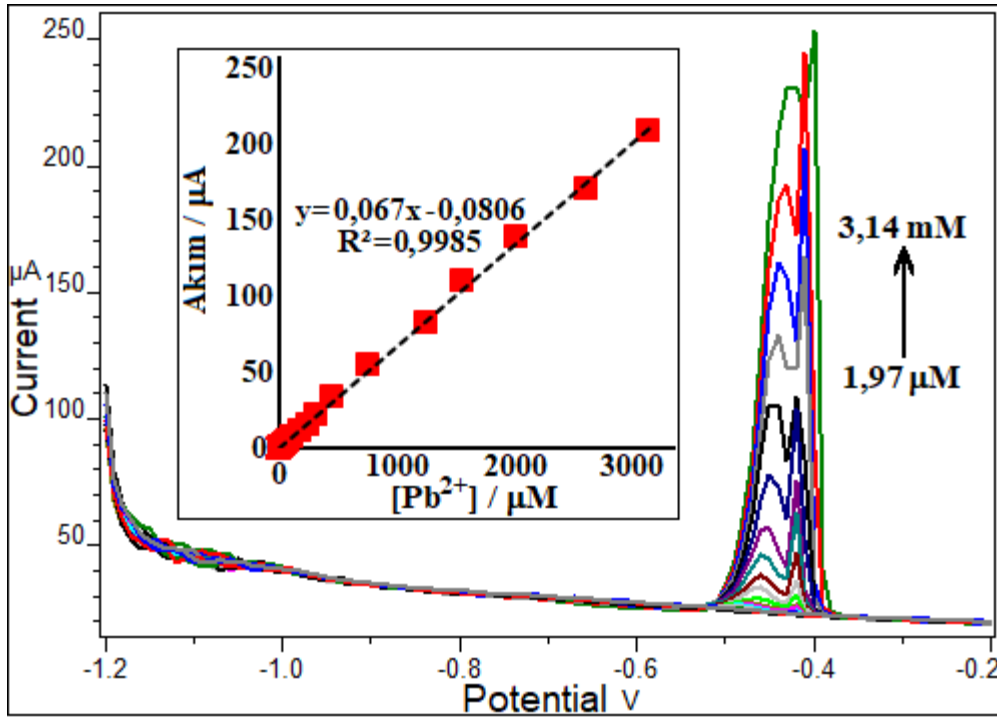
pH=1,0 BR tamponu ortamına Pb(II) ilaveleri yapılarak diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile voltamogramlar elde edilmiştir. (Şekil 10). Ayrıca her bir ilave ile elde edilen hücredeki Pb(II) derişimine karşı anodik pik akım değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 10'daki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. $1,97 \times 10^{-6} - 3,14 \times 10^{-3}$ M derişim aralığında, Pb(II) derişimi ve yükseltgenme pik akımı arasında doğrusal ilişki elde edilmiş olup bu doğrusal ilişki $I (\mu A) = 0,067 [Pb(II)] - 0,0806$ ($R^2 = 0,9985$) denkleminde sahtir.

İlave olarak, hazırlanan 124T3T/PGE sensörünün hassasiyetini belirlemek amacıyla, Pb(II) tayini için tayin sınırı (LOQ) ve gözlenebilme sınırı (LOD) değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama için, Pb(II)'nin çok küçük derişimlerinden başlanarak yükseltgenme piki görülünceye dek Pb(II) ilaveleri yapılmıştır. Pb(II)'nin anodik pikinin elde edildiği derişim değeri için beş ölçüm yapılmıştır. Bu ölçümlerle okunan beş akım değeri için derişim değerleri belirlenip standart sapma (Sb) değeri hesaplanmıştır. Çizilen kalibrasyon grafiğinin (Şekil 10) eğim değerinden (k) yararlanarak, LOQ ve LOD değerleri Eş. 3 ve Eş. 2 yardımıyla hesaplanmıştır [11, 12].

$$C_{LOD} = \frac{3S_b}{k} \quad (2)$$

$$C_{LOQ} = \frac{10S_b}{k} \quad (3)$$

Eş. 2 ve Eş. 3 kullanılarak, 124T3T/PGE sensörü ile Pb(II) tayini için LOQ değeri ise $2,03 \mu M$ ve LOD değeri $0,61 \mu M$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. pH 1,0 BR tamponu ortamında Pb(II) ilaveleri ile elde edilmiş DPV ve kalibrasyon grafiği

124T3T/PGE Modifiye Elektrodu İle Musluk Suyunda Pb(II) Tayini

Hazırlanansensörün analitik performansını araştırmak amacıyla gerçek numune (musluk suyu) Pb(II) tayini yapmak istenmiştir. Musluk suyu Pb(II) tespit edilemediği için musluk suyu örneğinin içerisindeki Pb(II) derişimi 20 ve 100 µM olacak şekilde Pb(II) ilaveleri yapılmıştır. Bu numune Pb(II) analizi standart ekleme yöntemi ve DPV tekniği ile yapılmıştır. Gerçek numune analizi sonucunda bulunan sonuçlar Tablo 2’de gösterilmiştir. Gerçek numune analiz sonuçları, 124T3T/PGE sensörünün Pb(II) tayini için iyi bir analitik performans sergilemiş olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Musluk suyu numunesinde Pb(II) tayini

Numune	[Pb(II)] Eklenen (µM)	[Pb(II)] Bulunan (µM)	%Geri kazanım	%BSS
Musluk suyu	20	20,65±0,77	103,25	4,69
Musluk suyu	100	102,83±1,52	102,83	3,73

KAYNAKLAR

- [1] Danyıldız, Z., Uzun, D., Calam, T. T., & Hasdemir, E. (2017). A voltammetric sensor based on glassy carbon electrode modified with 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol coating for rapid determination of trace lead ions in acetate buffer solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 805, 177-183.
- [2] Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary toxicology*, 5(2), 47-58.
- [3] Parsons, P. J., Geraghty, C., & Verostek, M. F. (2001). An assessment of contemporary atomic spectroscopic techniques for the determination of lead in blood and urine matrices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(9), 1593-1604.
- [4] Farris, F. F., Poklis, A., & Griesmann, G. E. (1978). Atomic absorption spectroscopic determination of lead extracted from acid-solubilized tissues. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 61(3), 660-663.

- [5] Yebra-Biurrun, M. C., & Barinaga, A. M. C. (2002). Literature survey of on-line spectroscopic methods for lead determination in environmental solid samples. *Chemosphere*, 48(5), 511-518.
- [6] Calam, T. T., & Çakıcı, G. T. (2023). Optimization of square wave voltammetry parameters by response surface methodology for the determination of Sunset yellow using an electrochemical sensor based on Purpald®. *Food Chemistry*, 404, 134412.
- [7] Tabanlıgil Calam, Tuğba (2020). Investigation of the electrochemical behavior of phenol using 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol modified gold electrode and its voltammetric determination. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(2).
- [8] Tabanlıgil Calam, T. (2019). Analytical application of the poly (1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol) modified gold electrode for high-sensitive voltammetric determination of catechol in tap and lake water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(13), 1298-1312.
- [9] Calam, T. T., & Çakıcı, G. T. (2022). A sensitive method for the determination of 4-aminophenol using an electrochemical sensor based on 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol. *Journal of Food Composition and Analysis*, 114, 104728.
- [10] Calam, T. T. (2020). Electrochemical oxidative determination and electrochemical behavior of 4-nitrophenol based on an Au electrode modified with electro-polymerized 3, 5-diamino-1, 2, 4-triazole film. *Electroanalysis*, 32(1), 149-158.
- [11] Tabanlıgil Calam, T., & Yılmaz, E. B. (2021). Electrochemical determination of 8-hydroxyquinoline in a cosmetic product on a glassy carbon electrode modified with 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid. *Instrumentation Science & Technology*, 49(1), 1-20.
- [12] Baysal, G., Uzun, D., & Hasdemir, E. (2020). The fabrication of a new modified pencil graphite electrode for the electrocatalytic reduction of 2-nitrophenol in water samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860, 113893.

**MEVCUT ANKRAJ KONUMUNUN JEOFİZİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ
DETERMINATION OF THE ANCHOR LOCATION USING THE GEOPHYSICAL
METHODS**

Yüksek Lisans Öğrencisi, Handegül TÜRKÖĞLU

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Doç. Dr. Gamze BILGEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Alaplı MYO,

İnşaat Bölümü, Türkiye

ÖZET

Yerleşim birimlerindeki yapıların giderek artması, mevcut binalar arasında derin kazılar yapma gereksinimi doğmuştur. Dolayısı ile, derin kazıların gerçekleştirilmesinde, sadece zemin özellikleri, kazı boyutları gibi etmenlerin değil, aynı zamanda civarda bulunan mevcut yapıların da dikkate alınmasını konusu zorunlu hale gelmiştir. Kazı civarında bulunan yapıların güvenliği için, dayanma yapıları inşa edilmektedir. Dayanma yapıları, zemin ve arazi koşullarına göre farklı şekilde tasarlanabilmektedir. Geoteknik mühendisleri tarafından projelendirilen derin kazılar ve dayanma yapıları konusunda yönetmelikler bulunmaktadır. Yönetmelikler mevcut koşullara göre sık sık güncellenmekte ve her geçen gün, daha kapsamlı yönetmelikler hizmete sunulmaktadır.

Ancak, daha önceden yapılmış olan yapılarda gerçekleştirilmek istenen bazı çalışmalarda, son yönetmeliklere birebir uygun davranılmasının mümkün olmadığı, sorumlu geoteknik mühendisi tarafından uygun çözümlerin üretilmesi gerektiği durumlar ile karşılaşılabilir. Bu tip durumlarda, geoteknik mühendisleri, tecrübe ve bilgilerinin yanında, jeoloji ve jeofizik gibi yer bilimi ile ilgili farklı disiplinler ile ortak çalışmalar yaparak çözüm bulabilmektedir.

Sunulan bu bildiri, disiplinler arası ortak çalışma esasına dayanan bir vaka analizine yer verilmektedir. Çalışma konusu, mevcut bir ankrajlı perde duvarın performans analizidir. İlgili analizde, yönetmelikte belirtilen çekme testleri, arazi koşulları ve imkanları dahilinde gerçekleştirilememiştir. Öte yandan, geoteknik mühendisi ile jeofizik mühendislerinin ortak çalışmaları sonucu, ankrajların yerleri tespit edilmiş ve gerekli ankraj kontrolleri gerçekleştirilmiştir. Sunulan çalışmada, ankraj konumlarının jeofizik yöntemler ile nasıl tespit edildiği ve hesaplamalara nasıl yansıtıldığı ile ilgili bir saha çalışmasının detayları paylaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ankrajlı Betonarme Perde Duvar, Sismik Ölçüm, Geoteknik

ABSTRACT

The increasing number of buildings in residential areas has created a need for deep excavations between existing buildings. Therefore, when carrying out deep excavations, it has become necessary to take into account not only factors such as ground properties and excavation dimensions, but also the existing structures in the vicinity. For the safety of the structures around the excavation, retaining structures are being built. Retaining structures could be designed differently depending on ground and terrain conditions. There are regulations regarding deep excavations and retaining structures designed by geotechnical engineers. Regulations are frequently updated according to current conditions and more comprehensive regulations are put into service each day.

However, in some works that are intended to be carried out on previously constructed structures, situations may be encountered where it is not possible to comply with the latest regulations exactly and appropriate solutions must be produced by the responsible geotechnical engineer. In such cases,

geotechnical engineers, in addition to their experience and knowledge, could find solutions by working together with different disciplines related to earth science such as geology and geophysics.

This paper presents a case analysis based on interdisciplinary collaboration. The subject of the study is the performance analysis of an existing anchored reinforced concrete shear wall. In the relevant analysis, the tensile tests specified in the regulation could not be carried out within the field conditions and possibilities. On the other hand, as a result of the joint work of geotechnical engineers and geophysical engineers, the locations of the anchors were determined and the necessary anchor checks were carried out. In the presented study, the details of a field study on how anchor locations are determined by geophysical methods and how they are reflected in the calculations are shared.

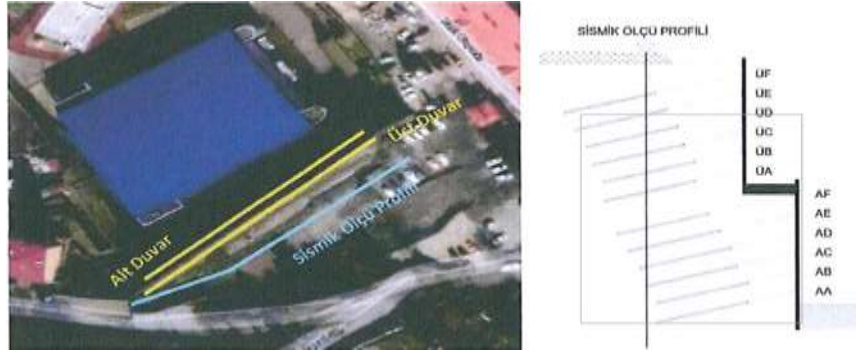
Keywords: Anchored Reinforced Concrete Shear Wall, Seismic Measurement, Geotechnical

GİRİŞ

Günümüzde yoğun yerleşim birimlerinden dolayı mevcut binalar arasında derin kazılar yapma gereksinimi doğmuştur (Afşar vd., 2021, Bilgen vd. 2022). Dolayısı ile, derin kazılar, sadece zemin özellikleri, kazı boyutları gibi etmenlerin değil, aynı zamanda civarda bulunan mevcut yapıların da dikkate alınmasını gerektiren, kapsamlı bir geoteknik konusudur T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Yapı İşleri Genel Müdürlüğü 84122464 – 755.01 – E.150340 sayılı ve 31.08.2018 tarihli “Kazı Güvenliği ve Alınacak Önlemler Hakkında Yönetmelik” (KGAÖHY) başlıklı resmi yazı ile derin kazı yapımı esnasında alınacak önlemleri yasal olarak düzenlemiştir. Yönetmelik, temel inşaatı sırasında güvenli bir çalışma ortamı sunabilmek ve/veya çevre yapıları kazı esnasında oluşabilecek olan olumsuz etkilerden koruyabilmek amacıyla yapılacak “kazı destek sistemleri” hakkındaki detaylara yer vermektedir. Ayrıca, aynı Müdürlük tarafından hazırlatılan Temmuz 2023 tarihli “Kazı Destek Yapıları Yönetmeliği- KDYY -Tasarım El Kitabı” ve Bakanlık tarafından 18 Aralık 2022 tarihli ve 32047 sayılı resmî gazete ile ilan edilen ve 18 Aralık 2023 tarihinden itibaren uygulanacak olan “Kazı Destek Yapıları Hakkında Yönetmelik” (KDYHY) kazı destek yapıları ile ilgili detaylı bilgileri sunmaktadır.

Kazı destek sistemleri, zemin türlerine bağlı olarak farklı şekillerde tasarlanabilir. Yaygın olarak kullanılan sistemlerden biri ankrajlı betonarme perde duvardır (ABPD). Bu duvarlar geçici veya kalıcı olarak imal edilebilirler. Tipik bir ABPD çalışma örneği Şekil 1’de verilmiştir. Şekil 1’de görüldüğü üzere, 6 katlı bir binanın yanından bir yol geçmektedir ve yolun arka tarafı ABPD ile desteklenmiştir.

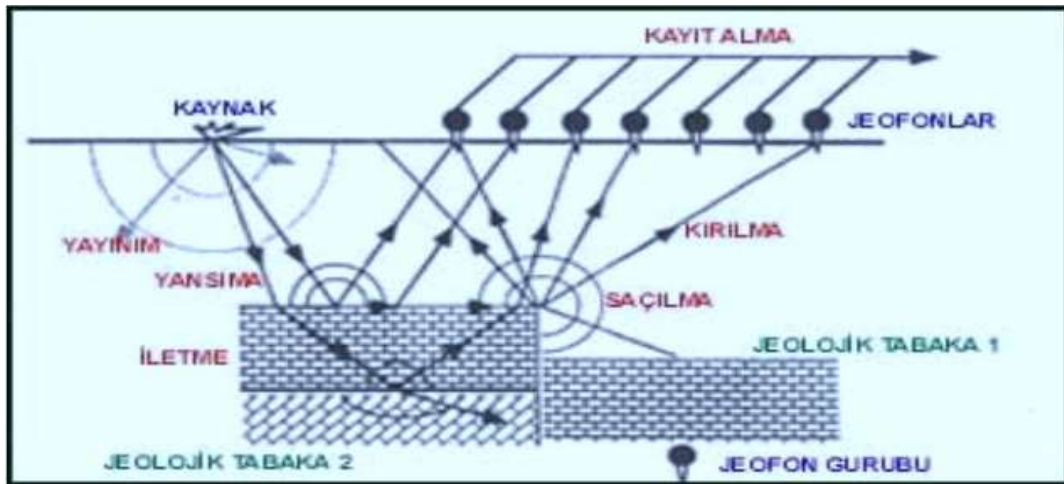
18 Aralık 2023 tarihinden itibaren uygulanacak olan Kazı destek yapıları hakkındaki yönetmeliğin 2.15.6 nolu maddesinde kalıcı ankrajlı kazı destek sistemlerinde, halatlardaki öngerilmenin muhafaza edilip edilmediğinin periyodik ölçümler ile kontrol edilmesi gerektiği belirtilmektedir. Yönetmelik kontroller ölçümlerinin bir kriko yardımı ile gerçekleştirilmesini önermektedir. Kriko, ankrajın açıkta kalan halat kısımları ile ankraj kafası olarak adlandırılan başlık kısmına yerleştirilir ve çekme işlemi uygulanarak gerekli ölçümler gerçekleştirilir (KDYHY, 2022).



Şekil 2. Sismik ölçüm gerçekleştirilen bölge

Jeofizik yöntemler; zemin tabakalarının ve kalınlıklarının tespitine yönelik arazi çalışmalarının yanı sıra zeminin dinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Deprem hareketi altında mühendislik yapılarının bazı dinamik analizleri, elastik dalga hızları (V_p , V_s) ve dinamik elastik parametreler aracılığı ile gerçekleştirilir (Kocaman, 2008). Sismik V_p ve V_s dalga hızları, içinde yayıldıkları jeolojik birimlerin (zemin, kaya) fiziksel özelliklerine, ayrışma ve kırık-çatlak derecelerine, derinlik ve gözenek yapısına doğrudan bağlı olup, kazı çalışmalarında sökülebilirliğin tahmin edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karslı vd., 2021). Sismik yöntemlerin diğer yöntemlere göre avantajı ise yüksek doğruluk, yüksek çözüm gücü ve sahip olduğu büyük nüfuz derinliğidir (Öztürk, 1993).

Sismik ölçümde, herhangi bir kaynak (balyoz, ağırlık, gun vs.) ile oluşturulan sismik dalgacığın uygun geometride dizilmiş algılayıcılar (jeofon) ile yer içinde seyahatinin takip edilmesi temel ilkedir. Sismik dalgacığın farklı ortamlarda ilerlerken farklı hızlara sahip olması, ortamların ayrılmasını sağlayan bir parametre olarak kullanılmaktadır. İlgili hız analizleri çeşitli şekilde (İlk varışlardan kırılma analizi, yüzey dalgası analizi, yansıma analizleri vs. şeklinde) yapılabilmektedir. Şekil 3'de sismik ölçümlerde kullanılan dalga yayılım diyagramı görülmektedir.

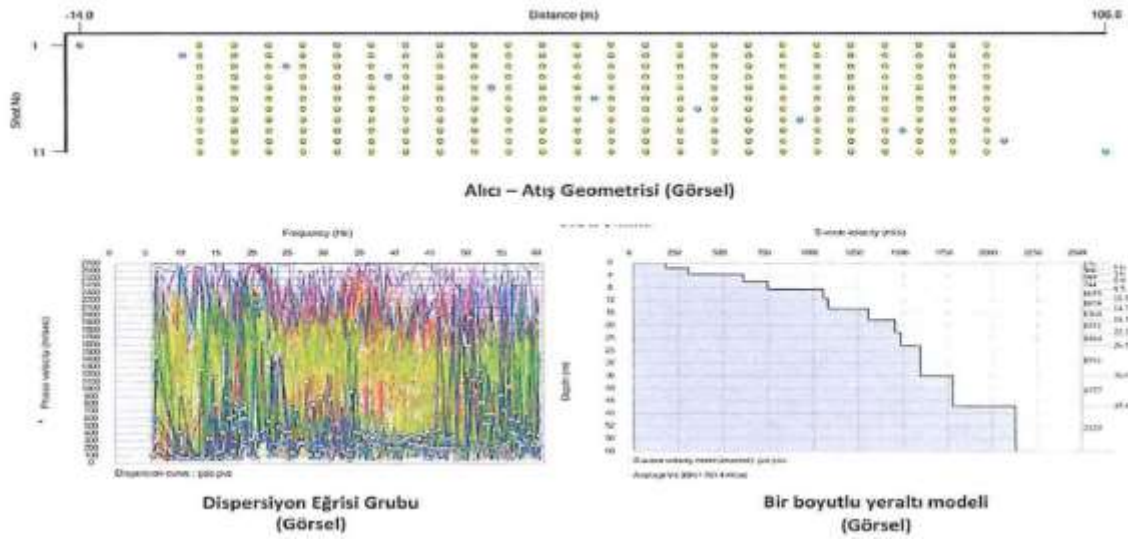


Şekil 3. Dalga yayılım diyagramı (Telford ve ark.,1991)

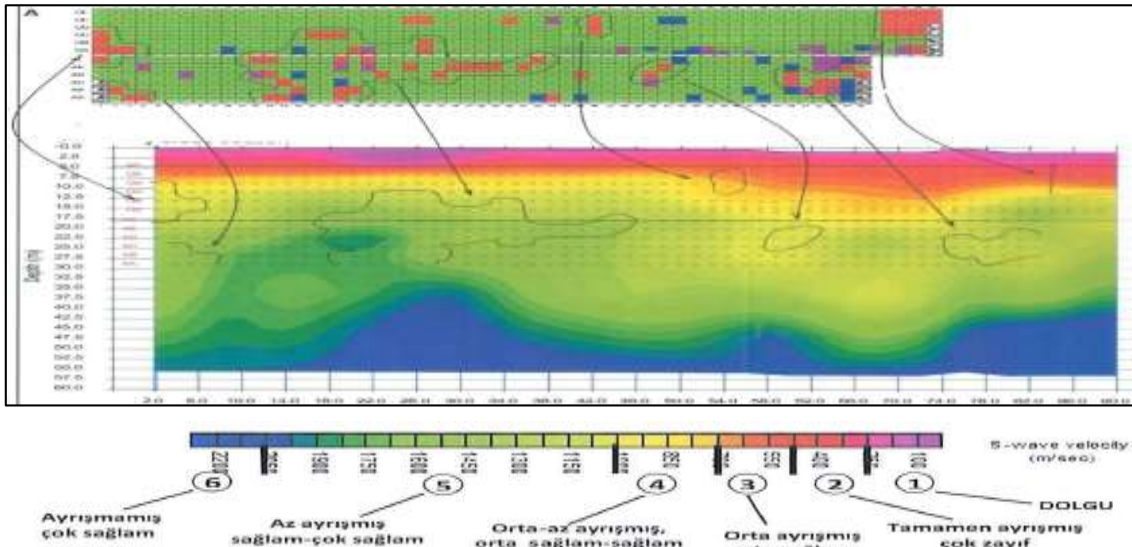
ABPD'nin arkasında ankraj köklerinin bulunduğu kısımlar için sismik ölçü alınmış ve iki boyutlu hız kesiti çıkarılmıştır. Şekil 2'de çalışma kapsamında yapılmış olan sismik ölçüm profilinin istinat duvarına göre konumu görülmektedir. Söz konusu mevcut duvar için ankrajlara yönelik, yerinde elle-gözle ve çekiçle kontroller yapılmış ve duvarda su çıkışları ve çevreye etkisi de (çürüme, yosunlaşma, bitki oluşması vs.) dahil olacak şekilde ve ankrajların özelliklerini yitirme durumları, göz önüne alınarak bir plan çıkarılmıştır. Planlanan profilin duvarın en üst kısmından yaklaşık 8-10 m uzaklıkta ve 4,25 m derinlikten başlayan ve derine doğru 2 m devam ederek 28 m derinliğe kadar devam ankraj köklerinin tamamını kapsamı sağlanmıştır.

BULGULAR

Hız kesitleri hesaplamaları ile Şekil 4’te görülen “İki Boyutlu Yeraltı Modeli” oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, en üstte kayma dalgası hızları ortalama $V_s = 176$ m/sn olan dolgu (1. sismik ortam), altında hızları ortalama $V_s = 300$ m/sn olan tamamen ayrılmış, çok zayıf kaya (2. sismik ortam), altında hızları $V_s = 609$ m/sn olan orta ayrılmış, orta sağlam kaya (3. sismik ortam), altında hızları $V_s = 1055$ m/sn olan orta-az ayrılmış, orta sağlam-sağlam kaya (4. sismik ortam), altında hızları $V_s = 1591$ m/sn olan az ayrılmış, sağlam-çok sağlam kaya (5. sismik ortam), en altta hızları $V_s > 2000$ m/sn-ye ulaşan ayrılmamış, çok sağlam kaya (6. sismik ortam) olarak ayrılmış litolojik ortam olarak tanımlanmıştır. Öte yandan, duvardan yaklaşık 15° lik bir eğimle yapılan ve duvar dışından yaklaşık 8 m derinlikten sonra imal edilen ankrajların köklerinin, yüzeyden yapılan sismik ölçü profilinin altında yaklaşık 4,25 m derinlikten başlayıp 2 m aralıklı olarak devam ettiği ve sonuncu ankrajın 28 m derinlikte bulunduğu belirlenmiştir. Başka bir deyiş ile, çıkarılan hız kesitinin üstten 4,5 metresi ve alttan 28 metreden sonrası ankrajsız bölgedir. Bu sebeple yapılan hesaplamalarda üstte bulunan 1. sismik ortam ve en altta bulunan 6. sismik ortam ihmal edilmiştir. Şekil 5’te çalışma alanı üzerinde gerçekleştirilen sismik ölçüm verileri görülmektedir.



Şekil 4. Alıcı-Atış Geometrisi, Dispersiyon Eğrisi Grubu ve Bir Boyutlu Yeraltı Modeli



Şekil 5. ABPD üzerinde gerçekleştirilen sismik ölçüm verileri

TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunulan çalışma kapsamında, ABPD yapısının performans analizleri için, ankrajların tasarım projesinde belirtildiği gibi aktif olup olmadığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, çekme testleri gerçekleştirilemediğinden, sismik ölçüm verileri üzerinden yorumlama yapılmak sureti ile veri elde edilmiştir. Yapılan sismik ölçüm sonuçlarına göre ABPD’de 12 sıra halinde tasarlanmış ve inşa edilmiş ankrajdan bazılarının tam kapasitede çalışmadığını anlaşılmıştır. En zayıf kesitte 4 ankrajın aktif olmadığı ve 8 adet ankrajın çalıştığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. F. A. Yüksel Et Al., "Karstik Boşlukların Belirlenmesine Yönelik Jeofizik Araştırmalar Ve Geoteknik Değerlendirme Çalışmaları," 68. Türkiye Jeoloji Kurultayı , Ankara, Turkey, pp. 230-231, 2015
2. Korkmaz K. 2003, "Ankrajlı Betonarme Perdelerin Sonlu Elemanlar Yöntem ile Deplasman Esaslı Analizi" Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 7 49-60
3. Dalgıç, S. Kuşku, İ., 2019" Derin Temel Kazılarında Ankrajlı İksa Sistemini Etkileyen Jeolojik Ve Jeoteknik Koşulların Değerlendirilmesi" Yer Mühendisliği Sayı 13
4. S. Koyuncu, (2006) Derin Kazı Problemlerinde Betonarme Perde Ve Mini Kazık Analizi
5. Mehmet Kocaman- Zemin Etütlerinde Geoteknik Ve Jeofizik Yöntemlerin Kullanılması Ve Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar
6. Afşar, E., & Bilgen, G. (2021). Kuyu Temel Maliyetinin Deprem Riskine Göre Değişimi. Tasarım Mimarlık Ve Mühendislik Dergisi, 1(3), 181-188.
7. Karşlı, H. , Babacan, A. E. , Şenkaya, M.; Gelişi, K. (2021). P- Ve S-Dalga Hızları İle Jeolojik Birimlerin Sökülebilirliğinin Üzerine Bir Değerlendirme . Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi , 27 (3) , 410-419 . Retrieved From
8. <https://Dergipark.Org.Tr/En/Pub/Pajes/Issue/62735/946970>
9. Bilgen, G. (2020 a). Utilization Of Powdered Glass İn Lime-Stabilized Clayey Soil with Sea Water. Environmental Earth Sciences, 79(19), 437. <https://doi.org/10.1007/S12665-020-09195-W>
10. Bilgen, G. (2020 b). Utilization Of Powdered Glass as An Additive İn Clayey Soils. Geotechnical And Geological Engineering, 38(3), 3163-3173. <https://doi.org/10.1007/S10706-020-01215-7>
11. Bilgen, G. (2022). Long-Term Compressive Strength and Microstructural Appraisal of Seawater, Lime, And Waste Glass Powder–Treated Clay Soils. Arabian Journal of Geosciences, 15(9), 895. <https://doi.org/10.1007/S12517-022-10167-6>
12. Bilgen, G. & Altuntaş, Ö. F. (2023). "Sustainable Re-Use of Waste Glass, Cement and Lime Treated Dredged Material as Pavement Material". Case Studies İn Construction Materials, 18, E01815, <https://doi.org/10.1016/J.Cscm.2022.E01815>
13. Altuntaş, Ö. F., Bilgen, G. (2022). "Katkılı Zeminlerde Taşıma Gücünün İstatistiksel Yöntemlerle Tahmini". International Journal Of Pure And Applied Sciences, 8 (1), 13-23 <https://doi.org/10.29132/Ijpas.993022>

İKLİM VERİLERİNİN AKARSU AKIMINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ VE KULLANILAN YÖNTEMLER

EXAMINING THE EFFECTS OF CLIMATE DATA ON STREAM FLOW AND THE METHODS USED

Oğuzhan AYDOĞAN¹

¹*Çevre Mühendisi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği A.B.D, Sivas, Türkiye.*

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0000-2345-293X>

Sayiter YILDIZ²

²*Doç.Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye*

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3382-2487>

Can Bülent KARAKUŞ³

³*Doç.Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mimarlık, Güzel Sanatlar Ve Tasarım Fakültesi, Şehir Ve Bölge Planlama Bölümü, Sivas, Türkiye*

³ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7373-9960>

ÖZET

İklim sistemi, farklı parametrelerin birbirleri ile etkileşimlerinden meydana gelen zamansal ve mekânsal olarak farklılıkların gerçekleştiği dinamik bir sistemdir. Bu sistemin pek çok parametresi bulunmakta olup sıcaklık ve yağış, iklim verilerinin ana elemanlarını oluşturmaktadır. İklim verileri su kaynaklarının yönetimi ve planlanmasında büyük öneme sahip olan hidro-meteorolojik verilerdir. Bu veriler üzerinde uzun zamanlı kademeli değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimlerin kaçınılmaz olarak en fazla etkilediği alanlardan birisi de akarsuların akımındaki değişikliklerdir. İklim verilerinin akarsu akımına etkileri belirlemek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Hidrolojik modellemeler, yağış-debi analizi, iklim değişikliği senaryoları, jeomorfolojik analizler ve istatistiksel analizler bunlardan bazılarıdır. Ayrıca akarsu akımlarındaki değişiklikleri izlemek ve ileride oluşabilecek durumları analiz edebilmek için parametrik yöntemler, yapay sinir ağları (YSA), Nonlineer modelleme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda yapay zekâ teknolojisindeki gelişmeler ve CBS tabanlı uygulamaların artması ile modelleme teknikleri de gelişmektedir. Akarsu akımını etkileyen parametre sayısı çok fazla olduğundan yapılacak modelleme çalışmalarında sıcaklık, yağış vb. iklim verilerinin kullanılması modelleme tekniğinin performansına direkt etki eden parametrelerdir. Bu çalışmada; İklim verilerinin de girdi olarak kullanıldığı, yaygın olarak tercih edilen akarsu akımı modelleme tekniklerine ilişkin bilgiler derlenmiş, farklı bölgelerinde yapılan modelleme çalışmaları ortaya konulmuş ve bu örnekler doğrultusunda akarsu akımında iklim verilerinin etkisi hususunda genel bir değerlendirme yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İklim verileri, Akarsu akımı, Yapay zeka, CBS, Modelleme,

ABSTRACT

The climate system is a dynamic system where temporal and spatial differences occur due to the interaction of different parameters. This system has many parameters, and temperature and precipitation constitute the main elements of climate data. Climate data are hydro-meteorological data that are of great importance in the management and planning of water resources. Long-term gradual changes occur on these data. One of the areas that these changes inevitably affect most is the changes in the flow of rivers. Different methods are used to determine the effects of climate data on stream flow. Hydrological

modeling, rainfall-flow analysis, climate change scenarios, geomorphological analyzes and statistical analyzes are some of these. In addition, methods such as parametric methods, artificial neural networks (ANN), and nonlinear modeling are used to monitor changes in stream flows and analyze future situations. In recent years, modeling techniques have also been developing with the developments in artificial intelligence technology and the increase in GIS-based applications. Since the number of parameters affecting stream flow is very high, temperature, precipitation, etc. will be used in modeling studies. The use of climate data are parameters that directly affect the performance of the modeling technique. In this study; Information on commonly preferred stream flow modeling techniques, in which climate data is used as input, has been compiled, modeling studies carried out in different regions have been presented, and a general evaluation has been made about the effect of climate data on stream flow in line with these examples.

Keywords: Climate data, Stream flow, Artificial intelligence, GIS, Modeling,

1. GİRİŞ

İklimde meydana gelen değişikliklerin sebeplerini ve iklim değişiminin sonucunda oluşacak etkileri incelemek adına düzenlenen Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'nde ortaya konulan dördüncü değerlendirme raporu sonuçlarına göre, yüküre üzerinde birçok farklı alanın hidro-meteorolojik değerlerinde, özellikle sıcaklık ve yağış parametrelerinde istatistiki anlamda farklılıklar olacağı beklenmektedir. Bu iklim parametrelerinde meydana gelecek değişimlerin en çok etkileyeceği hidrolojik sürecin başında akarsu akımları olması beklenmektedir [1].

Zamansal olarak uzun bir dönemi kapsayan gözlemlere bakılarak küresel ölçekte yüzey sıcaklığında ve deniz seviyesindeki artışlar, buzullar ve kar örtülü kaplı alanlardaki daralmalar iklim değişikliğinin en önemli gözlemlenebilmiş ispatlarından [1]. Nüfusta meydana gelen artış ve sanayinin gelişmesi ile sera gazı salınımında yukarı yönlü artışlar gözlemlenmiş ve bu durum küresel ısınmanın şiddetini artırmıştır. Bütün bu etiler iklimlerin genel karakteristik özelliğinin hızlı ve etkili bir biçimde değişimine neden olmuştur[2]. Bu nedenlerle, iklimde meydana gelen değişimlerin su kaynakları üzerindeki etkilerini inceleyerek hidrolojik süreçleri takip etmek son yıllarda bir çok araştırmaya konu olmaktadır [3]. Yağış ve sıcaklık gibi iklimi oluşturan parametrelerde meydana gelen değişimlerden en fazla etkilenecek olan hidrolojik sürecin başında akarsu akımlarının gelmesi beklenmektedir. Son yıllarda yapılan çalışma sonuçları ve analizler sıcaklık ve yağışlarda meydana gelen değişimlerin akarsu akımlarına etkisinin önemli boyutlarda olduğunu ortaya koymaktadır [4].

İklim birçok farklı parametrenin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. İklimi oluşturan parametrelerin başlıca elemanları yağış ve sıcaklıktır. Ölçülen ve analiz edilerek kullanıma hazır hale getirilen yağış ve sıcaklık verileri bir bölgenin ikliminde oluşan değişimleri anlamak, iklimin karakteristik özelliğini belirlemek veya iklim karakterinin değişimlerini ortaya koymak adına önemli bilgiler sunmaktadır. Örnek olarak dünya genelinde sıcaklıklarda anlamlı artış yaşanması, hidrolik çevrimlerde değişikliğe neden olarak, kar örtülü alanların azalmasıyla değişmesi, buzulların erimesi ve deniz seviyelerinde yükselme yaşanması, sıcak hava dalgalarının şiddetlenmesi, yerel ve bölgesel olarak taşkınlara ve şiddeti artan kuraklıklara neden olması beklenmektedir [5-6].

İklim değişimleri ve iklimde değişkenlik ile ilgili araştırmaların büyük bölümü sıcaklığın, yağışın ve akımın üzerinde trend analizlerinin yapılması ve yorumlanması ile doğrudan ilgilidir [7]. İklimle ilgili bu parametreler üzerinde trend analizlerini yapmak su kaynaklarına etki eden iklim değişikliğinin olası etkilerini görmek adına oldukça önemlidir [8].

Su kaynaklarının kontrollü kullanılabilmesi için, kaynakların tasarlanması ve işletilmesi açısından akarsu akımlarının bilinmesi, ölçülmesi, değişimlerin izlenmesi çıkarılacak sonuçlar için büyük öneme sahiptir. İleride oluşabilecek akımların nasıl gerçekleşeceğini değerlendirmek için akım tahmini yapan modeller ortaya koymak, su kaynaklarının kontrol edilmesi, hidroelektrik enerji üretimi, doğal kaynakların ve çevrenin sürdürülebilir şekilde korunabilmesi, taşkın ve sel gibi afet durumlarına karşı tedbir ve önlem alınabilmesi konularında modelleme ortaya koyan kullanıcıya, bölge halkına ve su kaynaklarının yönetenlere, karar alma ve kararların uygulanması noktasında çok faydalı yardımcı bir araç olmaktadır.

Günümüzde teknolojik gelişmelerin etkisi ile simülasyon ve istatistiksel simülasyon kullanılarak modelleme yapılması ile ilgili çalışmaların sayısında artmaktadır. CBS tabanlı uygulamalar, uzaktan algılama yöntemleri ve veri yönetimi sistemlerinin tercih edilmesi ile akarsu akımı modelleri daha etkin olmakta ve modeller geliştirilip iyileştirilerek daha performanslı hale gelmektedir [9].

Modelleme çalışmalarında kullanılan yöntemlerden Çoklu Doğrusal Regresyon, Mann-Kendall Trend metodu, Şen-ita Trend Testi, Theil-sen Eğimi gibi yöntemler istatistiksel yöntemler olup çalışmalarda oldukça sık kullanılmaktadırlar. Son yıllarda teknolojinin gelişimi cbs tabanlı progama sistemlerinin geliştirilmesi vb etkilerle, Yapay Sinir Ağı (YSA), Genetik İfadeli Programlama (GEP), (ANFIS) bulanık mantık sistemi gibi yapay zeka ile ilgili yöntemlerinde yağış-akış modellemesi gibi hidrolojik olaylar için kullanımı yaygınlaşmıştır.

Bu çalışmanın amacı; günümüzde su kaynaklarının planlanması ve yönetiminde en önemli unsurlardan olan akarsu akımlarına iklim verilerinin olası etkilerini ve bu etkileri belirlemek adına yapılan modelleme çalışmalarının önemini ortaya koymaktır. Bu amaçla modellemede sık kullanılan yöntemler ile son yıllarda gelişen modellerle ilgili bilgiler derlenmiş, Dünyada ve Türkiye’de farklı bölgelerde yapılmış olan akarsu akım modelleme çalışmalarından örnekler sunulmuş ve bu sunulan örnekler ışığında iklim verilerinin akarsu akımına etkileri konusunda değerlendirmeler yapılmıştır.

2. AKARSU AKIMLARINDA HİDROLOJİK MODELLEME TEKNİKLERİ

Hidrolojik bir modeli hidrolojik verilerin içerisinde yer alan; yağış, akış, buharlaşma, terleme, sızma vb. etkilerin fiziksel veya kavramsal olarak sistemi kurulmuş bir simülasyon biçimidir şeklinde tanımlayabiliriz. Modelleme yapım uygulamalarında; hidrolojik çevrim sürecinde bulunan aşamaların bir bütün olarak görülebilmesi, iklimde meydana gelen değişimin getirdiği sonuçların ve su kaynaklarının uygun bir biçimde yorumlanması hedeflenir. Hidrolojik döngüde yer alan; yağış, akış, sızma, buharlaşma ve terleme gibi olayları açıklayan bir çok model zamanla geliştirilip daha işlevsel hale getirilmiştir. Hidrolojik döngü sürecinde meydana gelen bir çok değişkenli faktörleri birbirinden ayrı değerlendirmek yerine, bir bütün olarak, süreçlerinde birbirleriyle ilişkilerinin de göz önünde bulundurulduğu hidrolojik modellerin kullanımı daha gerçekçi sonuçlar vermektedir.

Hidrolojik parametrelerden yağış ve akış ilişkisinin incelenmesinde model çeşitliliği oldukça fazladır. Bu modeller yapılarına göre Parametrik Modeller, Klasik Kara Kutu Modeller ve Yapay Zeka Yöntemleri başlıkları altında üç sınıfta değerlendirilmektedir. Yapay zeka modelleri ile yapısal olarak Klasik Kara Kutu model gibi değerlendirilselerde farklı bir başlık altında incelemek modelleri anlamakta ve kavramak adına daha sağlıklı olacaktır. Genel olarak benzer bir yolla, veriler ile çıktılar arasında bir bağ kurarak çalışırlar ancak bu verileri kullanma metodlarında farklılıklar bulunmaktadır. Yapay zeka yöntemlerinde çok daha karmaşık ve daha fazla veri işlenerek istenilen hedeflere ulaşılmaktadır. Herhangi bir parametrenin belirli bir dönem içerisinde artış veya azalış yönünde olup olmadığını anlamak için metod olarak bazı istatistiksel testlere tabi tutmak gerekir. Trend testleri bu eğilimleri tespit edebilmek adına yaptığımız testlerdir [10].

Bazı parametrelerin eğilimlerini tespit edebilmek için klasik değişkenlerden birini değiştirmemiz sonuç almak adına yetersiz olabilir. Bu gibi durumlarda trendi belirlemek için Mann- Kendall gibi testler yaygın olarak tercih edilir [11]. Bunlar istatistiksel parametrik olmayan yöntemlerdir. Yaygın olarak uygulanan parametrik olmayan testler; Sen-ita trend testi, Theil sen eğimi yöntemi, Doğrusal regresyon analizi, Mann-Kendall, Spearman Rho, lineer eğilim gibi testlerdir. Mann-Kendall testi en çok tercih edilen parametrik olmayan istatistiksel yöntemlerdendir [12].

Parametrik modellerin çalışma prensibinde yağış-akış ilişkisindeki yüzey akışları, sızma ve yeraltı akışı vb. durumlara ayırarak bu durumların birbirleri ile olan bağları detaylı bir biçimde açıklanır. Bir havzanın parametre değerleri, havzadaki hidrografların belirli ve yeterli bir tekrarda model denemesi ile türetilir. Bir havzanın modelleme çalışmasında girdi olarak kullanılan eleman sayısı ne kadar çok olursa ortaya çıkacak modelde aynı oranda detaylı sonuç vermektedir. Parametrik modeller, kendi içerisinde, basit parametrik modeller ve parametrik sürekli benzeşim modelleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Parametrik modellere, HEC-1, SWMM, TR-20 PRMS ve SWRRB vb modeller örnek gösterilebilir [13].

Yapay Zeka yöntemleri Yapay Sinir Ağları (YSA) ve Bulanık Mantık (BM) metodlarının birleşiminden oluşmaktadır. Yapay sinir ağları sistemi, bir insanın vücudundaki sinir ağının elektriksel modelini meydana getirmektedir. Yapay sinir ağlar, çalışma prensibi olarak insanda beyin çalışma sisteminin benzeri olarak bilgisayar ve matematiksel modellemesi olup, öğrenerek karar verme ilkesi üzerine temellendirilmiştir. Bulanık Mantık metodunda ise, bir insanın sahip olduğu bazı özelliklerin makinelere işlenmesi ve bu özellikler sayesinde makinenin dah fonksiyonel çalıştırılması durumu ortaya çıkar. Bu iki sistemin (YSA ve BM) iç içe geçip birleşmesinden oluşan sistemlere en iyi örnek ANFİS modeli gösterilebilir [14].

Bu sınıflandırmaların yanı sıra fiziksel ve matematiksel yöntemler olarakta modeller sınıflandırılabilirler. Fiziksel sistem olarak tanımlanan modellerden en sık kullanılan modellere örnek olarak SWAT modelleme, WEAP Programı, HSPF ve FAO modelleri gösterilebilir.

2.1 İstatistiksel Modelleme Yöntemleri

2.1.1 Şen-ITA trend testi

Sen [15], geliştirmiş olduğu yöntemde n tane veri örneğinde trendin eğim tahmini yapabilmek için parametrik olmayan bir metod geliştirmiştir [16]. Buna göre, belirli bir zamandaki serilerin trendlerinin büyüklük ölçüsü regresyon analizleri veya Sen'in geliştirdiği trend eğimi metodu tercih edilerek ortaya çıkarılmalıdır [17]. Bahsedilen iki metod da lineer özelliktedir. Regresyon analizinde, sıcaklık-yağış ilişkisi bağımlı değişkeni temsil ederken, zaman kavramı ise bağımsız değişken olarak kullanılır [18].

2.1.2 Mann-kendall trend metodu

Mann-Kendall sıklıkla tercih edilen parametrik olmayan trend analiz testlerinden biridir. Mann-Kendall testinin diğer testlere göre kolaylık sağladığı ve avantajlı olduğu durumlardan biri istatistiksel dağılımın trendin analiz sonucuna bir etkisinin bulunmamasıdır. Bu durum sistemde değişkenlerin büyüklüğünden hariç asıl önemli olan durum erilerin büyüklük sıralamasıdır [19].

2.1.3 Doğrusal regresyon analiz metodu

Regresyon analizleri birçok farklı konuda parametrelerin birbirleri ile nasıl bir ilişki içerisinde olduğunu anlamak amacıyla kullanılır. İstatistiğin en önemli unsurlarından olan regresyon analizinde parametrelerin ilişkileri matematiksel olarak ortaya konulmakta ve ortaya konulan maksimum değerde incelenerek analizler yapılmaktadır. Analizlerde herhangi bir değişkenin bir diğer değişken ile ilişkisini incelerken, değişkenlerden bir ya da birkaçı belli ise diğer değişken için kurulan matematiksel fonksiyon yardımıyla tahmin yapılmaktadır. Bu analiz matematiksel fonksiyonlar kullanılarak çalıştırılır ve oluşan modele regresyon modelleme olarak tanımlanmaktadır [20].

2.1.4 Theil-sen eğim yöntemi

Theil-Sen eğim yöntemi istenilen bir dönem ele alınarak zamansal periyotlarla eğimdeki büyüklük veya küçüklüğü belirlemek için kullanılmaktadır. Yöntem doğrusal regresyon analizi is karşılaştırdığında ortalama değerlerden sapan değerlerin eğimde etkisini sınırlandırdığı görülmektedir. Eğimi simgesel olarak β simgesiyle gösterilmektedir. Theil-Sen eğim yöntemi ve doğrusal regresyon trend analizi metodları kabul edilen kritik değer bulunmaması yönünden Mann-Kendall ve Şen_ITA yöntemlerinden ayrılmaktadır. Theil-Sen yaklaşımı (TSA) olarak adlandırılan parametrik olmayan bu yöntem trendin eğimini ölçmek için birçok araştırmaya konu olmakla birlikte bir çok araştırmacının tercih ettiği yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. En küçük kareler sistemine nazaran daha performanslı ve doğru tahmin sonucu vermektedir. TSA, zaman serisinde normal dağılmış girdiler mevcut olduğu durumlarda dahi en küçük kareler yöntemi ile başabaş sonuçlar verebilmekte ve budurum onu bu konuda rekabetçi bir konuma getirmektedir [18].

2.2 Yapay Zeka Yöntemleri

Yapay zeka, temel olarak insan düşünme yapısının veya bir şeyleri anlayıp çıkarım yapma yetisinin bilgisayar yardımıyla taklit edilmesi prensibine dayanır. Bu tanımları biraz daha açmak gerekirse yapay zeka, insan zekasının algılama, düşünme ve karar verme gibi özelliklerinin çeşitli algoritmalar veya çeşitli enstrümanlar aracılığıyla taklit edilmesi olarak tanımlanabilir. Yapay zekanın en önemli avantajı insani hatalardan arınması ve yansız sonuçlar elde edebilmesidir. Yani bir yapay zeka algoritması

duygusal olarak düşünmez veya insanları bir problemi çözerken yapabileceği işlem hatalarını yapmaz. Bununla birlikte klasik istatistik biliminin yetersiz olduğu tüm alanlarda başarılı bir şekilde uygulanabilir. Tüm bu özellikleri toplarsak işlem hızı, detayları gözden kaçırmaması, maliyet ve zamandan tasarruf etmesi, çözülmesi güç matematiksel problemler için çözüm sunması açısından yapay zeka yöntemleri günümüzde hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. Teknolojideki gelişmelerle birlikte yapay zeka yöntemleri çeşitlenmiştir. Bunlardan en çok bilinenleri şu şekilde sıralanabilir: YSA (Yapay Sinir Ağları), Uzman Sistemler (Expert Systems), Metallerin Tavlanması Benzeşimi (Simulated Annealing), Gelişime Dayalı Algoritmalar, Genetik algoritmalar (Genetic Algorithms), Bulanık Mantık (Fuzzy Logic) [21].

2.2.1 Anfis modeli

Jang [22], ANFİS metodunu, doğrusal olmayan fonksiyonun model yapılması, kontrol sisteminde doğrusal olmayan bileşenlerin belirlenmesi ve kaotik zaman serilerinin tahmini adına bu yöntemi geliştirmiştir. Burada kullanılan teknik ile modelde, giriş ile çıkış verisine bağlı giriş-çıkış programlanabilmektedir [22].

Yapay sinir ağları(YSA) ve Bulanık mantık yöntemlerinin biraraya gelmesinden oluşan ANFİS modelinin ileri beslemeli beş tabakalı bir yapısı vardır [23]. Literatür incelendiğinde iki tane bulanık çıkarım sistemi (BÇS) olduğu anlaşılmaktadır. Mamdani sistemi, daha basit ve sezgiye yönelik, iki girişi olan bir bulanık metottur. Mamdani metodunda veriler bulanık yapıldıktan sonra bulanık veri olarak üretilir ve sadeleştirilmesi gerekir. Sugeno metodunda daha karışık sorunlara cevap bulmak için tasarlanmıştır. Her iki metodu arasındaki en belirgin farklı özellik; Sugeno metodunda üyelik fonksiyonlarının tanımının yapılması ve ilgili kuralların tanımlanmasının yapılmasıdır. Sugeno metodunda çıkıştaki değişken veri sabit katsayı ya da giriş verisi değişkenine bağlı bir fonksiyon olarak nitelendirilmektedir [24].

2.2.2 (YSA) Yapay sinir ağları

Yapay sinir ağları (YSA) matematiksel bir yardımcı araç olmakla birlikte insanların sinir sistemlerinden esinlenilerek oluşturulmuş bir araç olma özelliğine sahiptir. Katmanlı bir yapısı bulunmakla birlikte bu modeller insanların biyolojik sinir sistemlerine benzer olarak hücre birleşmesi ile yapılandırılmaktadır.

2.3 Parametrik Yöntemler

2.3.1 HEC – Hms modeli

HEC (Hydrologic Engineering Center), hidrolojik konularda, suyun verimli ve etkin kullanılması için yapılan su planlama çalışmalarında bir kurul olarak görev yapmak amacıyla, Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılmış bir kurumdur. Yağışlardan sonra ırmak ve havzalardaki akım şekillerini incelemek ve tahmin metodları geliştirmek amacıyla HEC-1 yazılımı üretilmiştir. HEC-1 yazılımının ilerletilmesi çalışmalarından önce hidrolojik döngüde bulunan parametrelerin hemen hemen hepsi için ayrı ayrı yazılım tercih edilmesi gerekiyordu. HEC-1 yazılım sisteminde ise yağış, sızma, ve yüzey akışları birarada değerlendirilerek daha iyi bir performans ortaya koyan bir sonuç vermesinden ötürü yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu modelleme sisteminin birçok araştırmacı tarafından tercih edilmesinin başka bir nedeni ise daha geniş spektrumda bir dökümantasyona sahip olmasıdır. İşlem yapma kabiliyetinin diğer modellere göre oldukça hızlı bir şekilde yaparak diğer hesap yapma makinelerinin önüne geçebilmesi geniş kitlelerce tercih edilmesinin bir diğer nedeni olmuştur [22]. Yazılıma entegre edilmiş olan farklı model seçenekleri birbirinden farklı akımları temsil etmek adına programda mevcuttur. Farklı ortam koşulları için ayarlanabilecek kullanıcının seçimine göre şartları değiştirilebilir birçok farklı model seçeneği bulunmaktadır. Hangi modelin tercih edileceği, elde bulunan verilerin hangi modelde kullanılmasına uygun olacağını bilmeyi modellemede neyin amaçlandığının iyi tespit edilmesini gerektirmektedir. Bu yazılımın bir diğer avantajı da havza alanlarının geniş olsa dahi problemlerin çözülebileceği ve uygulanabileceği şekilde planlanmış olmasıdır [22].

2.3.2 HSPF programı

HSPF herhangi bir havzada hidrolojik döngüde bulunan unsurları bütünüyle simüle eden bir modeldir. HSPF'in su kalitesini modelleyen kısımları yıllarca denenmiş ve kullanılmış olan ARM (Agricultural Runoff Model) Tarımsal akışa geçen su modeli ve NPS (Nonpoint Source Model) yaygın kaynak

modelleri üzerine inşa edilmiştir. HSPF modelinin direkt erişimli zaman serisi yönetim sistemi üzerinde planlanmıştır. Bu sistemde farklı simüle etme ve uygulanabilir modüller ister bireysel isterse gruplar halinde işleme girebilecek biçimde inşa edilmiş ve aralarında hiyerarşik bir düzende takip yapmaktadır. HSPF Modeli herhangi bir nehir veya havzada bulunan zemin özelliği ister geçirimli ister geçirimsiz olsun birçok ortamı simüle ederek modelleyebilir.[40]. Program içerisinde bulunan PERLEND modülü geçirimli kara ortamını, IMPLND modülü geçirimsiz bir ortamı ve RCHRES sulak ortamı simüle eden yardımcı modüllerdir [25].

2.3.3 Swmm model

EPA Storm Water Management Model (SWMM) herhangi bir bölgede meydana gelen ister kısa süreli isterse uzun dönemli yağışların neden olduğu yüzeysel akışa geçen suyun miktarsal ve kalite anlamında modellenmesini sağlayan yağış-akış model sistemidir. SWMM’de bulunan yüzeysel akış modülü bazı hesaplamalar yaparken alt havzaların yağışı toplaması temelinde çalışır ve bu prensip ile yüzeysel akışları ve sudaki kaliteyi belirler. Bu programda akım modülü yüzeysel akışa geçen suyun yardımcı elemanlar ile boru veya inşa edilen kanallar vasıtasıyla havza çıkış noktasına iletmektedir. SWMM programı meydana gelen yüzeysel akışı hacim ve miktarı, su kalitesi, akım oranı derinlik bakımından ayrı ayrı boruda ve kanalda zaman serileri kullanarak hesap yapabilmektedir [26].

1971 yılında kullanılmaya ve geliştirilme çalışmalarına başlanmış olan programa yazılımcılar birkaç farklı versiyonunu üretmişlerdir. Program, analiz ve tasarım, şehir içi şebeke ve kanalizasyon hatları, birçok farklı bölgedeye yönelik drenaj çalışması yapabilmesi gibi birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [26].

2.4 Fiziksel Simülasyon Yöntemler

2.4.1 SWAT modelleme tekniği

Toprak ve Su Değerlendirme Aracı (SWAT), Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı (USDA) – Tarımsal Araştırma Servisi (ARS) tarafından geliştirilen bir ekohidrolojik modeldir. SWAT, hidrolojik süreçleri, akarsu akışını, arazi kullanımının ve tarımsal yönetim uygulamalarının su kalitesi üzerindeki etkilerini simüle etmede fiziksel, biyojeokimyasal ve hidrokimyasal süreçlerin matematiksel tanımlarına dayanan sürekli zamanlı, yarı dağıtılmış, dinamik ve mekansal olarak dağıtılmış bir modeldir. Çeşitli havza ölçeklerinde kirleticilerin, tortuların ve tarımsal kimyasalların akıbeti ve taşınması. Ana model bileşenleri hava koşulları, hidroloji, toprak özellikleri, bitki büyümesi ve arazi yönetiminin yanı sıra besin maddeleri, böcek ilaçları, bakteriler ve patojenlerin yükleri ve akışlarıdır. SWAT, buharlaşma ve terleme, yüzey akışı, sızma, süzülme, sığ akifer ve derin akifer akışı ve kanal yönlendirme dahil olmak üzere önemli hidrolojik süreçleri simüle edebilir [27].

2.4.2 WEAP modelleme tekniği

WEAP modelleme programı Stockholm Çevre Enstitüsü (SEI)’nün suyun planlanması ve kaynakların verimli yönetilebilmesi için geliştirdiği bir yazılım ve programlama aracıdır. Kent ve tarım uygulamaları başta olmak üzere birçok sektöre uyarlanabilir olan modelde su kaynaklarının planlanmasında ve suyun döngüsel süreçlerini izlemede kullanılır. Yüzeysel akışa geçen su, hidrolik enerji sistemleri, su kalite izleme uygulamaları, tasarruflu su tüketimi, baraj göl vb gibi alanların modellenmesi gibi konularda araştırmacılara ve kullanıcılara yardımcı olan bir modelleme tekniğidir [28].

2.4.3 FAO (AquaCrop) modelleme tekniği

2009 yılında Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından geliştirilen bir modeldir. Bu modelde şartların kısıtlayıcı olduğu durumlarda, sulamanın desteklenmesi gerektiği durumlarda ve sulamanın yapılmadığı zamanlarda topraktan alınan ürünlerin gelişimi ve süreç sonunda alınan verimi simüle eden bir modelledir. Model çalışma prensibi olarak topraktan alınan herhangi bir ürünün tükettiği su kütlesini baz alarak ortaya çıkan ürünün verim tahmininin yapılması ve ürünün gelişimini görsel olarak sunabilen bir simülasyon modeldir [28].

3. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE İKLİM VERİLERİNİN AKARSU AKIMINA ETKİLERİNİN İNCELENDİĞİ ÇALIŞMALAR

3.1 Dünya'da Yapılan Çalışmalar

Bekele vd. [29], tarafından yapılan bir çalışmada, iklim değişikliğinin Yukarı Mavi Nil havzası olan Arjo-Didessa havzasının akarsu akışı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Akış simülasyonu, çalışma alanı için kalibre edilmiş ve doğrulanmış olan HEC-HMS yağış-akış modeli kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar, iklim değişimi etkisinin mevsime bağlı olduğunu, yağışlı mevsimde artan bir akarsu akışı, öte yandan az yağışlı ve kurak mevsimlerde azalan bir akış olduğunu göstermektedir.

Swain ve Patra [30], Hindistan'ın dokuz bölgesine yayılmış olan 32 farklı havzayı seçtikleri çalışmalarında hidrolojik parametrelerin tahmininde iklimsel değişikliklerin ve arazi parametrelerinin önemini belirtmiştir. 21 yıllık günlük toplam yağış yüksekliği veri seti, zemin özellikleri ve arazi kullanımı veri setleri SWAT metodu içerisinde kullanılarak 32 farklı havzada çalışma yapmış ve bu çalışmalarda veri ölçümü yapılmamış veya eksik olan havzalar ile birlikte veri ölçümü yapılmış havzalar araştırılmıştır. Çalışma su kaynaklarının planlanması ve hesaplanması aşamasında ekolojik ve sosyoekonomik faktörlerin göz önüne alınması gerektiğini vurgulamıştır.

Joseph vd. [31], havzalarda iklim değişikliği etkisi altında yapılan hidrolojik çalışmalarda çok sayıda zemin parametreleri, arazi kullanımı, bitki türü, kontrol yapıları, sulama ve su kullanımı parametreleri ile birlikte meteorolojik verilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada iklim değişikliği etkisi altında yapılacak hidrolojik modellemeleri çoklu iklim değişikliği modelleri olmadan yapmışlardır. Çalışma muson ikliminin gözlemlendiği Hindistan'ın Ganga havzasında gerçekleştirmiştir. Çalışmada 3 farklı küresel dolaşım modeli kullanılmıştır (IPSI, EC-EARTH ve MPI).

Motiee vd. [32], çalışmalarını İran'ın Kuzeyinde bulunan Alam-Kuh buzulu ve Sardabrud nehri havzasında gerçekleştirmiştir. Nehrin debisinin 2012-2018 yılları arasında sürekli olarak artış göstermesi ve buzulda yapılan incelemeler buzulda ciddi bir erimenin olduğunu göstermiştir. Çalışmada beş farklı küresel dolaşım modeli kullanılmıştır (EC-EARTH, GFDL-CM3, HadGEM2-ES, MIROC-C5 ve MPI-ESM-MR).

Khoi ve Phi [33], çalışmalarını Dong Nai nehri havzasında yapmıştır. Çalışma iklim değişikliği etkisinin akıma ve su kalitesine etkisini araştırmayı amaçlamaktadır. Çalışmada 5 küresel dolaşım modeli kullanılmıştır (CanESM2, CNRM-CM5, HadGEM2-AO, IPSL-CM5A-LR ve MPI-ESM-MR).

Dalavi vd. [34] yaptıkları çalışmada su kaynaklarının planlanması ve kontrolü açısından temel gereklilik olarak belirttikleri akarsu akışının tahmin edilme konusunu incelemiştir. Çalışma Chaskaman havzasında üç farklı yerleşim yerine hizmet edecek olan önemli bir sulama projesini değerlendirmek için yapılmıştır. Çalışmada kullanılan yöntemler sırasıyla Inglis ve De Souza formülü, Khosla yöntemi, Cautagine yöntemi, Hindistan Sulama Müdürlüğü yöntemi ve Strange tablo yöntemidir. Havzada 15 yıllık veri kullanılarak yapılan analizlerde Cautagine yönteminin daha başarılı olduğu belirtilmiştir.

Khosravi vd. [35], yaptıkları çalışmalarında, literatürde akış tahmininde kullanılmış istatistiksel modeller ve eşitliklerin değerlendirmesini yapmışlardır. Çalışma Banadaksadat havzası, İran'da yapılmıştır. Çalışmada bahsedilen yöntemler ile yapılan akış tahminleri sonucunda Lacey yönteminin bölge için en başarılı yöntem olduğu belirlenmiş ve Contagine ve Turc yöntemlerinin de bu yöntemle yakın sonuçlar ürettiği gösterilmiştir.

Jin vd. [36], Afrika'da Volta Nehri'nde çalışmalar yapmışlar ve çalışmada iklim değişikliğinin su kaynakları üzerindeki etkilerinin gün geçtikçe arttığını belirtmişlerdir. Çalışmada CNRM-CM5, HadGEM2-ES ve CanESM2 KDM verileri kullanılarak, proses bazlı bir tahmin modeli olan INCA ile nehirde gelecek akım değişimi iki farklı (2050'ler, 2090'lar) gelecek zaman periyodu için incelenmiştir. Çalışma sonucunda, araştırma bölgesinde sıcaklıkların yıllara göre artış göstereceği ve yağışların da model verilerine ve konumlara bağlı olarak artışlar göstereceği ve bu etkilere bağlı olarak, yüksek akışların %36'ya varan şekilde yıllara göre artacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Arnell ve Gosling [37], çalışmalarında iklim değişikliği modellerinin küresel ölçekte nehir akış rejimleri üzerindeki potansiyel etkilerini araştırmak üzere yapılmıştır. Çalışma sonucunda, 2050'li yıllara kadar küresel ölçekte sıcaklıkların belirlenen referans döneme kıyasla 2 °C artış göstereceği belirlenmiştir.

Sıcaklık artışları ile birlikte Sibiryaya ve Avrupa'nın yüksek enlemlerinde nehir akışında artışlar gözleneceği sonucuna ulaşılmıştır.

Akinwumi vd. [38], Nijerya'da Ala Nehri'nde iklim değişikliğinin nehir akışına etkisini araştırmak için çalışma yapmıştır. Çalışma alanı olarak günümüzde hissedilir şekilde olumsuz etkilerinin yaşandığı iklimsel değişikliklerine karşın nehir akışının iklim değişikliği altındaki duyarlılığını araştırmışlardır. Çalışmada iklimsel parametrelerden yağış kullanılmıştır. Çalışma sonucunda referans dönem ortalamalarına göre yağışın iklim değişikliğine bağlı olarak artış göstereceği öngörülmüştür.

Quansah vd [27], ABD' de Alabam Nehri'ni çalışma alanı olarak seçmişlerdir ve çalışmalarında hidrolojik proseslerden olan nehir akışının, yağış ve yüzeydeki sıcaklıktan etkilendiğinden hareketle iklim değişikliğinin etkilerinin araştırılmasında sıklıkla kullanılan bu parametreleri kullanarak nehir akışındaki değişimi incelemiştir. Çalışmada gelecek akış değerleri bir simülasyon modeli olan SWAT kullanılarak tahmin edilmiştir.

Cui vd. [39], ekolojik sistem varlığının bağımlı olduğu nehir sistemlerinde nehir akış rejiminin iklim değişikliği etkisi altında incelemesini yapmışlardır. Çalışmada nehir rejimini incelemek için akış tahminleri proses bazlı SWIM modeli kullanılarak yapılmıştır. Modelde havzaya ait tarımsal veriler, topografik veriler ve iklimsel projeksiyon verileri girdi verisi olarak kullanılmış olup günlük ölçekte çıktılar elde edilmiştir. Elde edilen bulgular çerçevesinde nehir akışına bağlı ekolojik yaşamın olumlu yönde etkileneceği ancak artış trendinin devam etmesi durumunda bu olumlu etkinin olumsuz etkiye dönebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Mishra vd. [40], iklim değişikliğinin, insan yaşamına önemli bir etkisi olan nehir akışları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Nepal'deki Babai Nehri Havzası için mevcut sınırlı meteorolojik verileri kullanarak iklim değişikliğinin akarsu akışı ve çevresel akış üzerindeki etkisini ve sulama için kaynaklardan beslenen nehir suyuna olan talebi araştırmışlardır. Çalışma sonucunda referans dönem esas alındığında nehir 14 akışında yeterli olmayan su miktarının gelecekte de yeterli olmayacağı ve bu durumun tarımsal üretimde göz önünde bulundurularak daha az su ihtiyacı olan ürünlerin yetiştirilmesi gerektiği bildirilmiştir.

Valeriy vd. [41], gelecekteki su ihtiyacının karşılanması konusunun iklim değişikliğinin olası etkileri altında incelenmesinin önemini vurgulamıştır. Çalışmalarında farklı konsantrasyon senaryoları etkisi altında farklı verileri kullanmışlar ve SWAT modeli ile gelecek nehir akışı tahmini yapmışlardır. Araştırma bulgularına göre, çalışma bölgesinde yıllık nehir akışları anlamlı artışlar göstermiş olup, artan sıcaklıkların etkisiyle vejetasyonun risk altında olduğu görülmüş olup bu konuda önlem alınması gerektiği vurgulanmıştır.

3.2 Türkiye'de İklim Verileri İle Akarsu Akımı İncelenen Çalışmalar

Askar [42], İklimde meydana gelen değişimlerin su havzaları üzerinde yarattığı etkileri SWAT modelini tercih ederek analiz ve değerlendirmelerde bulunmuştur. Modellemeyi yaparken havzaya gelen aylık akarsu akımı verilerini SWAT yardımı ile simüle etmiştir.

Babacan [43], çalışma kapsamında akarsu akışlarının modellenmesi için makine öğrenmesi gerçekleştiren Yapay Sinir Ağları (YSA), Uyarlanabilir Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS), Çok Değişkenli Uyarlanabilir Regresyon Eğrileri (MARS) sayısal yöntemleri ve klasik regresyon yöntemi kullanılmıştır. Tarihsel veriler ile kalibre edilen Akarsu Akışı Tahmin Modelleri'nden (SPM) tahmin performansı en yüksek model belirlenmiştir..

Seddıqe [44], çalışmasında dört farklı bölgesel iklim modeli kullanarak referans (1970-2005) ve gelecek dönem (2020-2100) için eğilim ve anomali çalışmaları 20'şer yıllık periyotlar halinde gerçekleştirmiştir. Çalışmasında HEC-HMS ve HBV-Light modellerini kullanarak havzada akım ve kar erime projeksiyonları hesaplanmış, anomaliler bulunarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, dağlık bir memba havzası olan Karasu için, artan sıcaklıklar ile yağışların kar yerine yağmur şeklinde düşeceğini, bu nedenle karlı gün sayısının, kar su eşdeğerinin ve karla kaplı alanın azalacağını, yağmur şeklinde düşen yağışlar nedeniyle ortalama akımların artacağını ve akım piklerinin zamansal olarak öne geleceğini göstermiştir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada; iklim verilerinin akarsu akımlarına etkileri incelenmiş olup, bu etkilerin nasıl gerçekleştiğini anlamak için kullanılan akarsu akımlarının modellenmesinde kullanılan yöntemlere ilişkin bilgiler ve Dünya'nın farklı bölgelerinde akarsu akımları analiz etmek için yapılmış modelleme örnekleri ortaya konulmuştur.

İncelenen literatür bilgileri ışığında, akarsu akımlarının dünyanın farklı bölgelerinde oluşan iklim değişikliği ve parametrelere karşı farklı tepkiler verdiği gözlemlenmiştir. Genel olarak iklimde meydana gelen değişiklikler sıcaklıklarda ısınmanın artması yönünde bir eğilim gösterdiği, buna karşılık akarsu akımlarının bu durum karşısında uzun zaman periyotları doğrultusunda ilk önce artış, daha ileriki zaman periyotlarında ise azalış göstereceği yönünde bir etki göstereceği beklenmektedir. Yapılan çalışmalarda kullanılan modelleme çalışmalarının çok çeşitlilik gösterdiği gözlemlenmekte olup gelişen yazılım ve teknoloji sonucunda modellerin daha etkin ve verimli sonuçlar verdiği görülmüştür.

Uzun yıllar boyunca kullanılan istatistiksel modelleme yöntemleri, özellikle Mann Kendall trend analizi çalışmalarda çok sık kullanılmakta olup, fiziksel simülasyon yöntemlerinin özellikle SWAT modelleme yönteminin çalışmalarda en çok tercih edilen yöntemlerden olduğu görülmektedir. Parametrik olmayan fiziksel yöntemlerden Hec- Hms modelide oldukça sık kullanılmaktadır.

Bir akarsu akımının modellenmesinde fiziksel veriler, hidro-meteorolojik veriler, kavramsal veriler gibi bir çok girdi unsuru bulunmaktadır. Bu verilerin doğruluğu ve çeşitlilik olarak çok olması model sonuçlarının doğruluk performansını artırdığı gözlemlenmiştir.

Hidrolojik döngünün en önemli unsurlarından birisi olan akarsu akımının değişen iklim koşullarına göre nasıl sonuçlar getireceğinin bilinmesi su kaynaklarının planlanmasında hayati bir öneme sahiptir. Bu yüzden çalışmaların doğru veriler ile performansı yüksek modelleme yöntemlerinin uygulanarak sonuçların analiz edilmesi çok faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Okkan, U. (2013). İklim Değişikliklerinin Akarsu Akışları Üzerindeki Etkilerinin Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir.
- [2] Smith, J.B., Schneider, S.H., Oppenheimer, M., Yohe, G.W., Haref, W., Mastrandrea, M.D. ve ark. (2009). Assessing dangerous climate change through an update of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) "reasons for concern". Proceedings of the National Academy of Sciences, 106, 4133–4137.
- [3] Bates, B. C., Kundzewicz, Z. W., Wu, S., ve Palutikof, J.P. (Eds.). (2008). Climate Change and Water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 210.
- [4] Ozkul, S. (2009). Assessment of climate change effects in Aegean river basins: the case of Gediz and Buyuk Menderes Basins. Climatic Change, 97, 253–283.
- [5] F. Cosun, M. Karabulut, (2009). Kahramanmaraş'ta ortalama, minimum ve maksimum sıcaklıkların trend analizi, Türk Coğrafya Dergisi, 53, 41-50,.
- [6] M. Türkeş, (2008). Küresel iklim değişikliği nedir? Temel kavramlar, nedenleri, gözlenen ve öngörülen değişiklikler, İklim Değişikliği ve Çevre, 1, 26-37,
- [7] Birsan, M.V., Molnar, P., Burlando, P., Pfaundler, M. (2005). Streamflow Trends in Switzerland", J. Hydrol. 314 (1–4), 312–329.
- [8] Nalley, D., Adamowski, J., Khalil, B. (2012). Using Discrete Wavelet Transforms to Analyze Trends In Streamflow and Precipitation in Quebec and Ontario (1954–2008). Journal of Hydrology, 475, 204–228
- [9] Singh, V.P. and Woolhiser, D.A., 2002, Mathematical modeling of watershed hydrology. Journal of hydrologic engineering, 7(4), pp.270-292.
- [10] Helsel, D. R., Hirsch, R. M. (1992). Statistical methods in water resources, 49, Elsevier.

- [11] Kundzewicz, Z. W., Robson, A. J. (2004). Change detection in hydrological records—a review of the methodology/revue méthodologique de la détection de changements dans les chroniques hydrologiques. *Hydrological sciences journal*, 49(1), 7-19.
- [12] Partal, T., Kahya, E. (2006). Trend Analysis in Turkish Precipitation Data. *Hydrol. Processes*, 20, 2011–2026.
- [13] Bayazıt, M. (1998). Hidrolojik modeller, İstanbul: İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası.
- [14] Ulukaya, O. (2011). Yağış – akış bağıntıları ve yapay zeka teknikleri ile modellenmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] Sen, P. K. (1968). Estimates of The Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *J. Am. Stat. Assoc.*, 63, 1379–1389.
- [16] Gocic, M. and Trajkovic, S. (2013). Analysis of Changes In Meteorological Variables Using Mann-Kendall And Sen's Slope Estimator Statistical Tests in Serbia. *Global and Planetary Change*, 100, 172–182
- [17] Jain, S.K., Kumar, V. (2012). Trend Analysis of Rainfall and Temperature Data for India. *Current Science*, 102 (1), 37-49
- [18] Karakus, C. B.(2017) Trend Analysis Methods for Hydro-Meteorological Parameters.
- [19] Yükseler, U.(2019). Küresel İklim Değişikliğinin Akarsuların Akış Potansiyeline Etkisi; Bingöl Göynük Çayı Örneği. Yüksek Lisans Tezi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [20] Babacan, H.T. (2021). İklim Değişikliğinin Akarsu Akışlarına Etkisinin Araştırılması: Doğu Karadeniz Havzası Örneği, Doktora Tezi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- [21] Yaman, Y. (2022). Yağış-Akış İlişkisinin Yapay Zeka Yöntemleri İle Modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hidrolik Ve Su Kaynakları Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- [22] Scharffenberg, W. ve Pak, J.H. (2009). History of the HEC - hydrologic modeling system, *Water for Future*, 42(11), 34-41.
- [23] Jang, J.S.R. (1993). ANFIS Adaptive – Network – Based Fuzzy Inference Systems. *IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics*, 23(3), 665- 685.
- [24] Fırat, M. (2007). Sinirsel bulanık mantık yaklaşımı ile havza modellemesi. Doktora Tezi. Denizli: Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25] Göncü, S. (2005). İklim Değişikliklerinin Su Havzalarına Etkisinin Hspf Modeli İle İncelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [26] Dotal, H.(2016). Terbüzek Deresi Yağış Havzasının Swmm (Storm Water Management Model) Programı Kullanılarak Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- [27] Quansah, J. E., Naliaka, A. B., Fall, S., Ankumah, R. ve Afandi, G. E., 2021. Assessing Future Impacts of Climate Change on Streamflow within the Alabama River Basin. *Climate*, 9, 4, 55.
- [28] Yaykiran, S.(2016). Sakarya Havzası'nın Yüksek Çözünürlüklü Hidrolojik Modelinin Yapılandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri Ve Mühendisliği Programı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Bekele, W. T., Haile, A. T., & Rientjes, T. (2021). Impact of climate change on the streamflow of the arjo-didessa catchment under rcp scenarios. *Journal of Water and Climate Change*.
- [30] Swain, J. B. ve Patra, K. C., (2019). Impact Assessment of Land Use/Land Cover and Climate Change on Streamflow Regionalization in An Ungauged Catchment. *Journal of Water and Climate Change*, 10, 3, 554-568.

- [31] Joseph, J., Ghosh, S., Pathak, A. ve Sahai, A. K., (2018). Hydrologic Impacts of Climate Change: Comparisons Between Hydrological Parameter Uncertainty and Climate Model Uncertainty. *Journal of Hydrology*, 566, 1-22.
- [32] Motiee, H., McBean, E., Motiee, A. R. ve Majdzadeh Tabatabaei, M. R., (2020). Assessment of Climate Change Under CMIP5-RCP Scenarios on Downstream Rivers Glaciers– Sardabrud River of Alam-Kuh Glacier, Iran. *International Journal of River Basin Management*, 18, 1, 39-47.
- [33] Khoi, D. N. ve Phi, H. L., 2018. Impact of Climate Change on Streamflow and Water Quality in the Upper Dong Nai River Basin, Vietnam. *La Houille Blanche*, 1, 70-79.
- [34] Dalavi, P., Bhakar, S. R., Bhange, H. N. ve Gavit, B. K., 2018. Assessment of Empirical Methods for Runoff Estimation in Chaskaman Catchment of Western Maharashtra, Indian *International Journal of Current Microbiology Applied Sciences*, 7, 5, 1511-1515.
- [35] Khosravi, K., Mirzai, H. ve Saleh, I., 2013. Assessment of Empirical Methods of Runoff Estimation by Statistical Test (Case study: Banadak Sadat Watershed, Yazd Province). *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 1, 3, 285-301.
- [36] Jin, L., Whitehead, P. G., Addo, K. A., Amisigo, B., Macadam, I., Janes, T. ve Rodda, H. J., 2018. Modeling Future Flows of the Volta River System: Impacts of Climate Change and Socio-Economic Changes. *Science of the Total Environment*, 637, 1069- 1080.
- [37] Arnell, N. W. ve Gosling, S. N., 2013. The Impacts of Climate Change on River Flow Regimes at the Global Scale. *Journal of Hydrology*, 486, 351-364.
- [38] Akinwumi, A. M., Adewumi, J. R. ve Obiora-Okeke, O. A., (2021). Impact of Climate Change on the Stream-Flow of Ala River, Akure, Nigeria. *Sustainable Water Resources Management*, 7, 1, 1-11.
- [39] Cui, T., Yang, T., Xu, C. Y., Shao, Q., Wang, X. ve Li, Z., (2018). Assessment of the Impact of Climate Change on Flow Regime at Multiple Temporal Scales and Potential Ecological Implications in an Alpine River. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 32, 6, 1849-1866.
- [40] Mishra, Y., Babel, M. S., Nakamura, T. ve Mishra, B., (2021). Impacts of Climate Change on Irrigation Water Management in the Babai River Basin, Nepal. *Hydrology*, 8, 2, 1-20.
- [41] Valeriy, O., Anastasiia, C., Nataliia, O., Svitlana, K. ve Volodymyr, O., (2021). Water Resources of the Desna River Basin Under Future Climate. *Journal of Water and Climate Change*, 12, 1-18.
- [42] Askar, M.A. (2020). İklim Değişikliğinin Seyhan Havzası Su Kaynakları Üzerindeki Etkilerinin Swat Modeli İle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [43] Babacan, H.T. (2021). İklim Değişikliğinin Akarsu Akışlarına Etkisinin Araştırılması: Doğu Karadeniz Havzası Örneği, Doktora Tezi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- [44] Seddiqe, H.K.(2023). Yukarı Fırat Havzası'nda Değişen İklim Koşulları Altında Akımların Tahmini İçin Hidrolojik Modelleme, Yüksek Lisans Tezi İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir.

**İKLİM DEĞİŞİKLİĞİNİN YÜZEYSEL SU KAYNAKLARI ÜZERİNE ETKİSİ;
KIZILIRMAK ÖRNEĞİ**

**THE CLIMATE CHANGE IMPACT ON SURFACE WATER RESOURCES; THE CASE OF
KIZILIRMAK**

Mehmet Murat AKKAYA

*¹Kimya Mühendisi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Sivas,
Türkiye*

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-3187-1793>

Fuat ÖZYONAR

²Prof. Dr. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Sivas, Türkiye

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6772-8010>

ÖZET

İklim sistemimizde meydana gelen değişiklikler nedeniyle oluşan çevre sorunları günümüzde önemli konular arasındadır. Özellikle iklim sisteminin değişimine sebep olan küresel ısınma ile doğrudan ilişkilidir. Küresel ısınma uzun sürede (yıllarca), sistemli olarak yağış ve sıcaklıkta meydana gelen değişiklikler olarak ifade edilebilir. İklim değişikliğinin olumsuz etkileri arasında en önemlisi canlı ve insan yaşamı üzerinde doğrudan etkisi olan karasal su döngüsü üzerinde meydana getirdiği etkilerdir. Ülkemizde bulunan sınırlı su kaynakları ve nüfusunun artışı göz önünde bulduğunda, son yıllarda su talebi ile arzı arasında oluşan fark sürekli olarak artmaktadır. İlerleyen yıllarda gerekli önlem ve uyum çalışmaları yapılmaz ise bu durum mevcut su kaynaklarını tehlikeye atarak kötüleştirmesine neden olabilir. Bu çalışmada Sivas il sınırları içerisinde doğarak Karadeniz'e boşalan Türkiye'nin en uzun nehri olan Kızılırmak'ın uzun yıllar akım ortalaması ve son 10 yılda akım rejiminin meteorolojik faktörlerle ilgisi ortaya konulmuştur. Bu amaçla 5 akım gözlem istasyonundan (DSİ) akım verileri ve 4 Meteoroloji istasyonundan (MGM) veriler alınmıştır. Meteoroloji verilerinden il merkezi ve Kızılırmak havzasında yer alan ilçelerde uzun yıllar ortalama sıcaklıklarda 1 ile 2^oC derece aralığında bir artış olduğu bu artışın ise şu andaki ortalama dünyamızın yüzey sıcaklığı artışı olan (+1,16^oC) ile örtüştüğü görülmüştür. Sivas ilinde yıllık ortalama yağışlarda bölgesel olarak %10-20 ve Kızılırmak havzası akarsu debilerinde ise %30'lara varan azalmaların olduğu hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Küresel ısınma, Yüzey suları, Debi, Sıcaklık, Yağış.

ABSTRACT

Environmental problems caused by changes in our climate system are among the most important issues today. It is directly related to global warming, which causes changes in the climate system. Global warming can be expressed as systematic changes in precipitation and temperature over a long period of time (years). The most important among the negative effects of climate change is its effects on the terrestrial water cycle, which has a direct impact on living and human life. Considering the limited water resources in our country and the increase in population, the difference between water demand and supply has been increasing continuously in recent years. If necessary precautions and adaptation studies are not taken in the following years, this situation may jeopardize and worsen the existing water resources. In this study, the long-term average flow of Kızılırmak, the longest river of Turkey, which originates in Sivas province and empties into the Black Sea, and the relationship between the flow regime in the last 10 years and meteorological factors were revealed. For this purpose, flow data were obtained from 5 current observation stations (DSİ) and 4 meteorological stations (MGM). From the meteorological data, it is seen that there has been an increase in the average temperatures in the provincial center and the districts located in the Kızılırmak basin in the range of 1 to 2^oC degrees for many years, and this increase

coincides with the current average increase in the surface temperature of the earth (+1.16 °C). It has been calculated that there are regional decreases of 10-20% in annual average precipitation in Sivas province and up to 30% in Kızılırmak basin stream flow rates.

Keywords: Global warming, Surface waters, Flow, Temperature, Precipitation.

1. GİRİŞ

Dünyamızda her geçen gün etkisini hissettiğimiz iklim değişikliği ve ortaya çıkardığı küresel etkileri artık göz ardı edilemeyecek seviyeye ulaşmış olup her geçen gün artarak önemli boyutlara ulaşmıştır. Küresel ısınmanın iklim sisteminde meydana getirdiği değişiklikler neticesinde yağış ve sıcaklık rejimleri düzensizleşmekte ve aşırı hava olayları ile küresel su dengesi bozulmaktadır. İnsan yaşamı için her anlamda en önemli ihtiyaçlardan biri olan su ve suya sürekli erişim ülkelerin en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle ülkeler iklim değişikliğinin yağışlar ve su kaynakları üzerindeki etkileri üzerine çalışmaya başlamışlardır. Yapılan çalışmalarda iklim, yağış vb. çeşitli modeller geliştirilmiş ve bu modeller yardımıyla da geleceğe dair iklim projeksiyonlar oluşturmuşlardır. Böylelikle gelecekte yaşanması muhtemel iklim krizleri öncesinde uyum tedbirleri alınabilecektir.

Aşırı hava olaylarındaki uzun vadeli yağış veya sıcaklıklardaki değişiklikler iklim değişikliğinin göstergeleri olabilir (EPA., 2012). İklim değişikliği 21. yüzyılın en büyük problemlerinden biridir ve yaygın olarak yüzyılın en ciddi sorunlarından biri olarak kabul edilmektedir. İklim değişikliğinin artık bir olasılık olmaktan çıktığı ve gerçekleşmekte olduğu uzmanlar tarafından ifade edilmektedir. Küresel olarak yerkürenin yüzeyinde 1906-2005 yılları arasında sıcaklıklar 0,74°C artmıştır (EPA., 2012). 2022'deki küresel ortalama sıcaklık, 1880-1920 dönemindeki temel ortalama sıcaklıktan 1,16°C daha sıcak olduğu ifade edilmektedir (URL-1). Buna göre IPCC (Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli) Bilimsel Değerlendirme Raporuna göre, küresel sıcaklıkların 1990 ve 2100 yılları arasında 1,4 °C ile 5,8 °C arasında yükselmesi muhtemeldir (EPA., 2012, IPCC., 2001).

Hava sıcaklığı arttıkça yüzeysel suların sıcaklıkları da artmaktadır. Yüzeysel su sıcaklıklarının yükselmesi su canlılarının yaşamlarını olumsuz etkilemektedir (EPA., 2012). IPCC'ye göre geçtiğimiz yüzyıl boyunca yağış rejimlerinde değişiklikler olduğu yağışların yoğunluğu, sıklığı ve türlerinin değiştiğini belirtmektedir (IPCC-TGICA., 2007) İklim değişikliği özellikle su kaynaklarının kullanımını doğrudan etkilemektedir. Yağışlar, hidrolojik döngüyü ve dolayısıyla mevcut su miktarını değiştirmektedir (Merga ve diğ., 2022).

IPCC'e göre iklim değişikliği su kaynaklarına ulaşılabilirliği ve kullanımını olumsuz olarak etki etmektedir (IPCC., 2001, Mukheibir., 2010). İklim değişikliği genellikle hava sıcaklığı ve yağış gibi temel hava durumu değişkenleri ile değerlendirilmiştir. (IPCC., 2007, IPCC., 2013).

Son çalışmalarda, bazı araştırmacılar iklim değişikliğinin etkilerini nicel olarak değerlendirmiştir (Milly ve diğ., 2005). Milly ve diğerleri 2005 yılında, küresel su kaynaklarının kullanılabilirliği üzerine 12 iklim modeli kullanarak elde ettikleri çalışma sonuçlarında Ekvatorial Afrika'daki su kaynaklarındaki beslenimin, 2050'de Kuzey Amerika ve Avrasya'nın yüksek enlemleri ve La Plata Güney Amerika havzasında %10-40 oranında artış olacağını ifade ederken, Güney Avrupa, Orta Doğu ve orta enlemler batı Kuzey Amerika ve Güney Afrika'da %10-30 arasında azalacağını ifade etmişlerdir. Candela ve diğ. (2012) yaptığı çalışmada İspanya-Siurana'da su kaynaklarının kullanılabilirliğinde maksimum %56 oranında bir azalma olabileceğini ifade etmişlerdir.

Ülkemiz de küresel çapta meydana gelen iklim değişikliklerinden etkilenmektedir. Uzun yıllar meteoroloji verileri incelendiğinde özellikle son yıllarda artan bir şekilde ülkemiz ortalama sıcaklıklarının yükseldiği, ortalama yağışların azaldığı, aşırı hava olaylarının arttığı görülmektedir. Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nün 2022 yılı parametre analizinde yer alan "Yıllık Ortalama Sıcaklık Verisinin 1970-2022 Yılları Arasında Dağılımı" grafiğinde görüldüğü üzere ülkemiz ortalama sıcaklıkları yaklaşık 1,8 °C derece artmıştır (URL-2).



Şekil 1. Yıllık Ortalama Sıcaklık Verisinin 1970-2022 Yılları Arasında Dağılımı (URL-2)

Benzer olarak Meteoroloji Genel Müdürlüğünün 2022 yılı yağış veri analizinde “Yıllık Toplam Yağış Verisinin 1970-2022 Yılları Arasında Dağılımı ve Eğilimi” grafiğinde Türkiye toplam yağış ortalaması 618,9 mm iken 2012-2022 yılları arasında ise ortalama 597,9 mm ile düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 2) (URL-3).



Şekil 2. Yıllık Toplam Yağış Verisinin 1970-2022 Yılları Arasında Dağılımı ve Eğilimi (URL-3)

İklim değişikliğinin diğer bir etkisi olan aşırı hava olaylarıdır. Bu aşırı hava olaylarından biri de doludur. Dolu meydana gelebilmesi için, sıcak ve nemli bir hava kütesinin hızla yükselerek ani bir şekilde soğuması gerekir. Yaz aylarında genellikle bu olay gerçekleşir. (URL-4.)



Şekil 3. Türkiye Yıllık Ortalama Toplam Dolulu Gün Sayısı Verisinin 1980-2022 Yılları Dağılımı ve Eğilimi (URL-5)

1980-2022 yılları arasında kapsayan sürede dolulu gün sayısının özellikle son 10-12 yılda aşırı bir şekilde arttığı görülmektedir. Öyle ki 1980-2008 yılları arasındaki 29 yıllık ortalama 0,718 gün iken 2009-2022 yılları arasındaki 14 yıllık ortalama ise 1,708 gün olmuştur. Bu da yaklaşık 2,37 kat bir artış demektir.

Dolayısıyla, Ülkemizde de küresel ısınmanın dünya geneline olan yansımalarını hissetmekteyiz.

İklim değişikliğinde insanları etkileyen en önemli ve birincil problemler su döngüsüne olan etkileridir. Bu etkiler su kaynaklarına olan ihtiyacımız açısından oldukça önemli bir unsurdur. İklim sistemindeki bu değişimler özellikle akarsu havzalarını etkilemekte ve artan su talebine karşın azalan yağışlara paralel olarak su arzı her geçen gün azalmaktadır.

Bu çalışmada son yıllarda Kızılırmak nehir havzasında meydana gelen değişiklikler sıcaklık, yağış ve akarsu debileri gibi parametreler açısından Sivas ili ölçeğinde incelenmiştir.

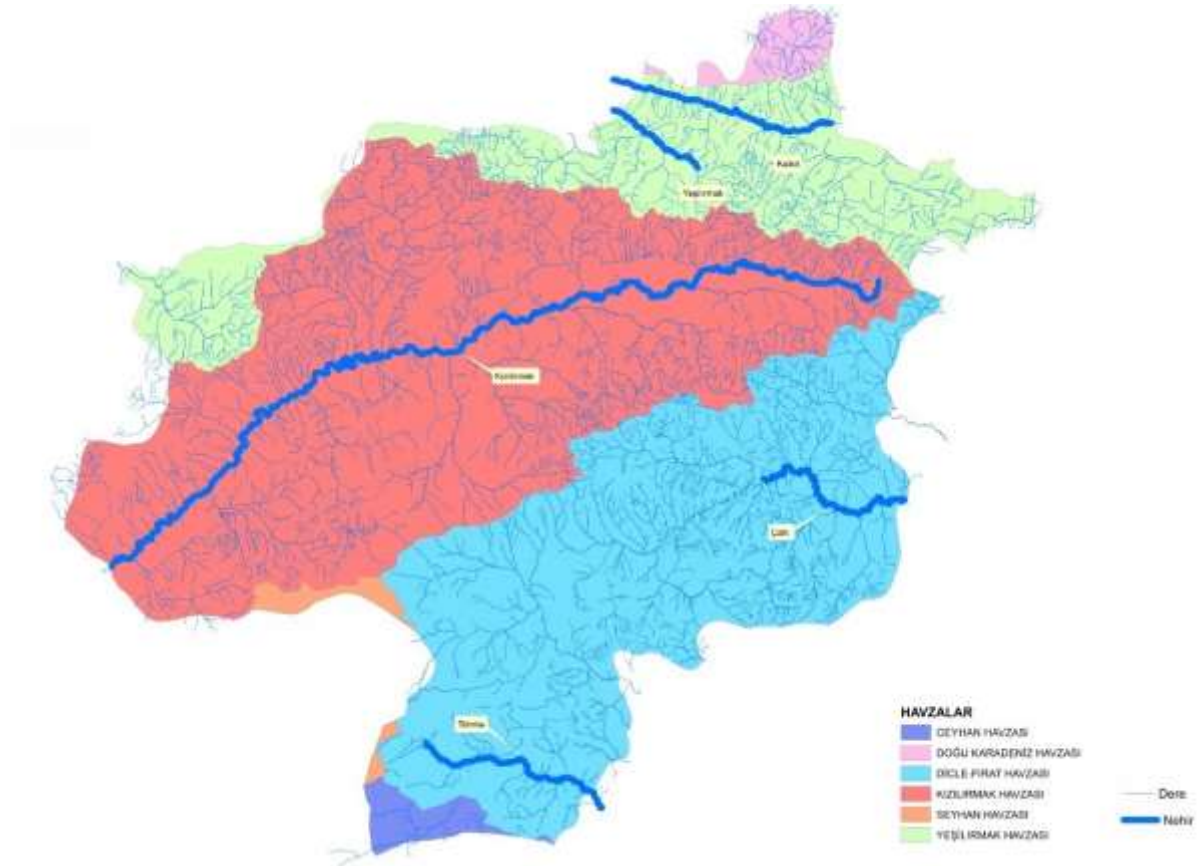
2. MATERYAL METOD

Ülkemiz DSİ tarafından hidrolojik olarak 25 havzaya ayrılmıştır. (Şekil 4)



Şekil 4. Türkiye nehir havzaları (URL-6)

Sivas ili 6 adet nehir havzasının belirli kısmını barındırmaktadır. Bu havzalar kuzeyden güneye doğru Doğu Karadeniz Havzası, Yeşilirmak Havzası, Kızılırmak Havzası, Fırat-Dicle Havzası, Seyhan Havzası ve Ceyhan Havzasıdır.



Şekil 5. Sivas nehir havzaları

Türkiye'nin kendi sınırları içerisindeki en uzun nehri olan Kızılırmak Sivas'ın İmranlı ilçesinde bulunan Kızıldağ'ın güney yamaçlarından doğup Karadeniz'e dökülmektedir. Kızılırmak Sivas ilinde sırasıyla İmranlı, Zara, Hafik, Merkez, Şarkışla ve Gemerek ilçelerinden geçmektedir. Sivas ilinin % 47'si Kızılırmak havzasında yer almaktadır. Kızılırmak Havzasının toplam su potansiyeli 6.480 hm^3 olup % 32'si (2.085 hm^3) Sivas sınırları içerisinde bulunmaktadır (DSİ., 2023)

Çalışmamızda kullandığımız veriler, Meteoroloji Genel Müdürlüğü, DSİ Genel Müdürlüğü'nün internet sayfasından ve kurumlardan temin edilmiştir. Kızılırmak nehri üzerinde bulunan 5 adet istasyon seçilmiş olup (D15A117 Kızılırmak Ahmethacı, E15A039 Kızılırmak N. Bulakbaşı, D15A290 Kızılırmak Di8kmencik, E15A035 Kızılırmak N. Söğütlühan ve D15A340 Kızılırmak Eğerci) bu akım gözlem istasyonları verilerinden faydalanılmıştır.



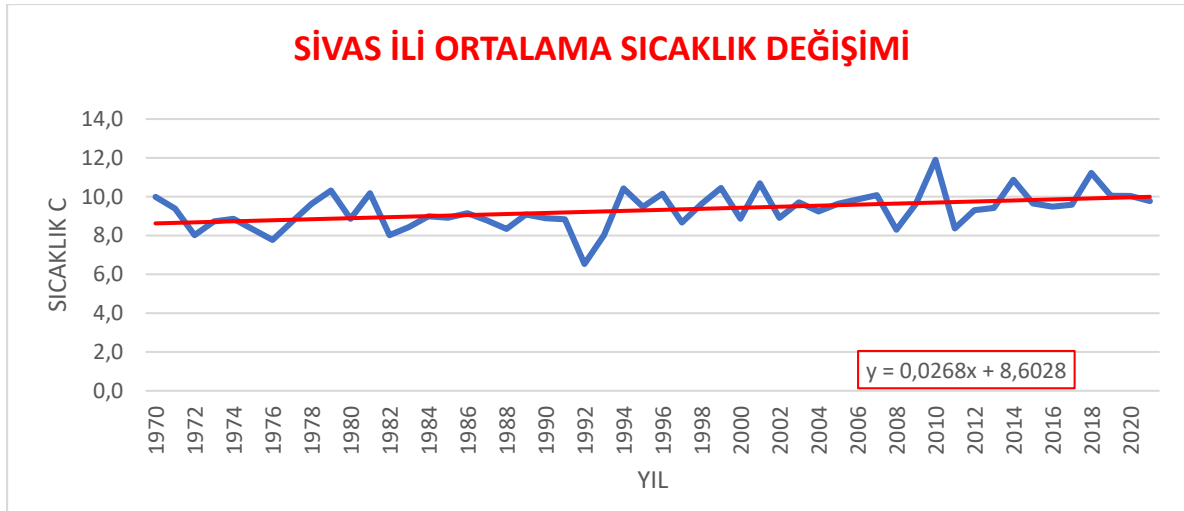
Şekil 6. Kızılırmak üzerindeki akım gözlem istasyonları – Google Earth görüntüsü



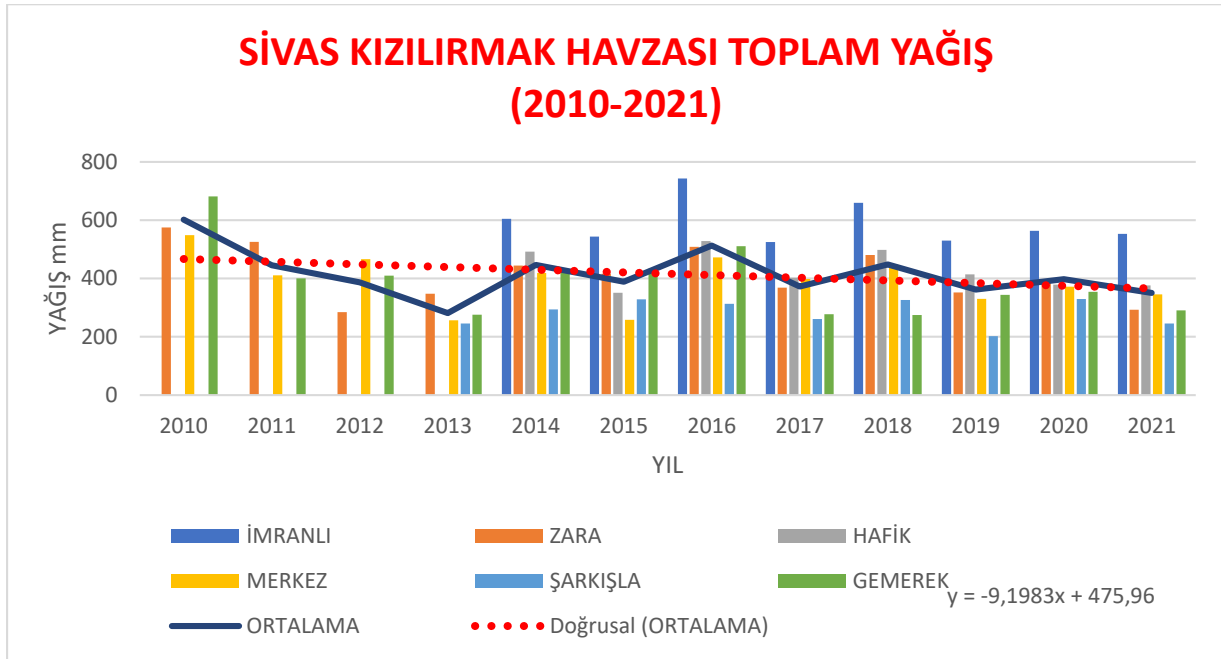
Şekil 7. Kızılırmak üzerindeki akım gözlem istasyonları – Google Earth görüntüsü

Bulgular ve Tartışmalar

Sivas ilinde 1970-2021 yılları arasındaki sıcaklık ortalamaları incelendiğinde yaklaşık 1,4 °C derecelik bir sıcaklık artışının gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 9). Bu değişimin Türkiye ortalamasının (1,8°C) altında kaldığı görülse de dünya ortalamasının (1,16°C) üstünde olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Sivas İli Kızılırmak Havzası Ortalama Sıcaklık Verisinin 1970-2021 Yılları Arasında Dağılımı
Sivas ili Kızılırmak havzasında yıllık toplam yağış miktarlarında 2010-2021 yılları arasında 416,2 mm olduğu ve toplam yağış miktarının ise 110 mm azalmanın meydana geldiği görülmektedir (Şekil 10). Bu da yağış ve sıcaklık verilerinde bir ilişkinin olduğunu ifade etmektedir.



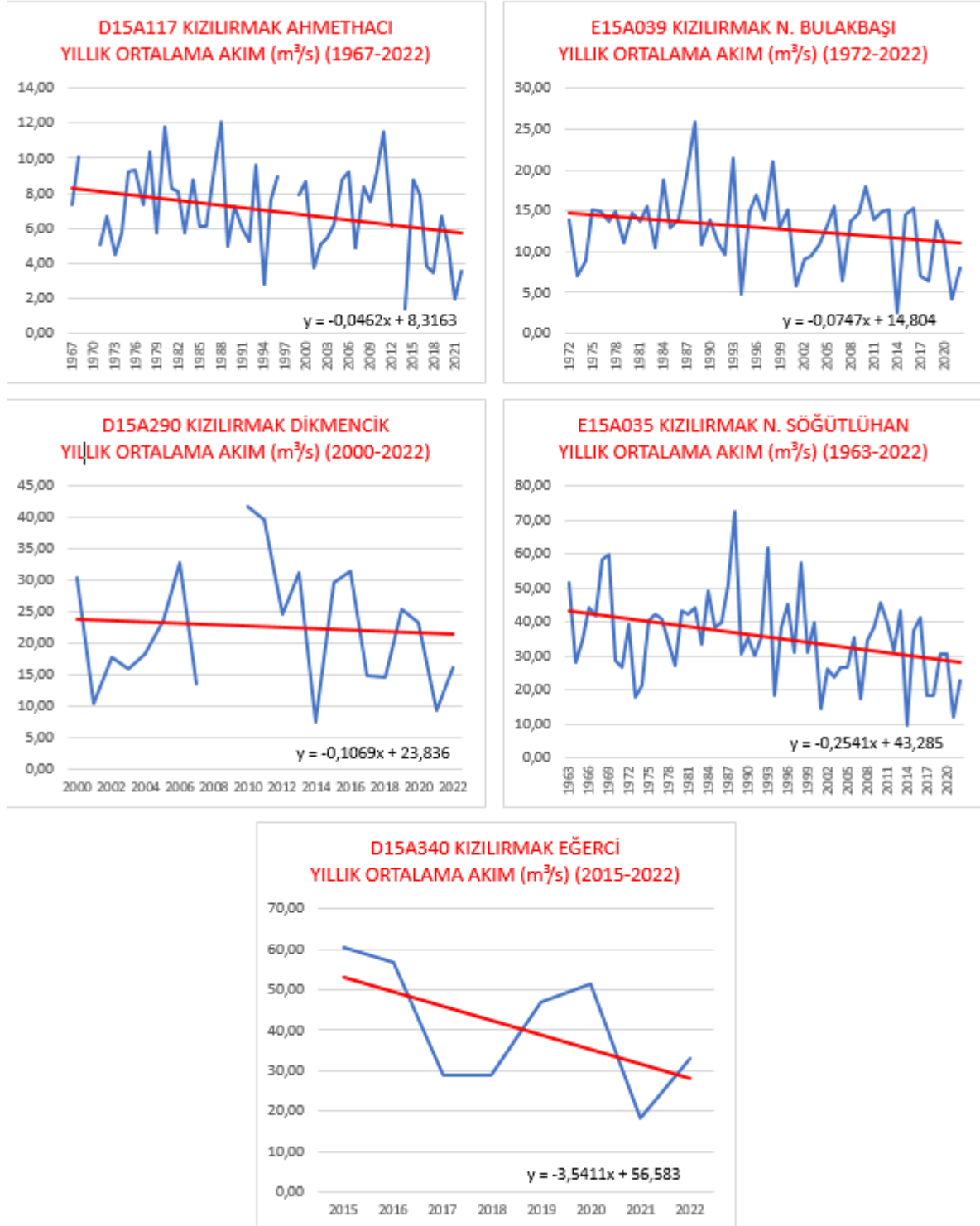
Şekil 9. Sivas Kızılırmak havzası toplam yağış miktarı değişimi

Kızılırmak havzasında yer alan Akım gözlem istasyonlarının verileri incelendiğinde özellikle son 10-20 yıldaki akımların uzun yıllar ortalamalarını düşürdüğü gözlemlenmiştir (URL-7).

Şekil 9’da Sivas ili Kızılırmak havzasında yer alan 5 adet ana akım gözlem istasyonundan alınan veriler için zamanla akım rejimlerindeki değişim grafiği verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde tüm istasyonlarda ortalama akım rejimlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Özellikle en çok düşüş 7 yıllık veriye göre D15A340 Kızılırmak Eğerci istasyonunda 24,79 m³/s olarak görülmüş olup yaklaşık %44’lük bir düşüş meydana gelmiştir. Uzun yıllar ortalama verileri incelendiğinde ise 59 yıllık ortalama verilere göre E15A035 Kızılırmak N. Söğütlühan istasyonunda 15 m³/s ve %35’lere varan bir düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüşler yağış miktarında meydana gelen azalma ile benzeşmektedir. Zira yüzeysel su kaynakların en önemli girdisi yağışlardır. Dolayısıyla meydana gelen bu azalış doğrudan nehir akım rejimini de etkilediği düşünülmektedir.

Özellikle Kızılırmak geçtiği noktalardaki kullanımı açısından hem tarım hayvancılık hem de kullanma suyu ihtiyacı açısından önemli bir yüzeysel su kaynağımızdır. Bu azalmanın ilerleyen yıllarda artacağı düşünülmekte olup, gerekli uyum önlemlerinin alınması oldukça önemli bir konudur.

KIZILIRMAK YILLIK ORTALAMA AKIMLARI



Şekil 10. Sivas Kızılırmak nehrinin Akım gözlem istasyonlarına ait ortalama akım değerleri.

Sonuçlar

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de sınırlı su kaynaklarımız göz önüne alındığında, iklim değişikliğinin potansiyel etkileri daha da önemli hale gelmektedir. İklim değişikliğinin neden olduğu sıcaklık ve yağış değişiklikleri su talebinin artmasına ve kullanılabilir su kaynaklarının azalmasına neden olmaktadır. Yapılan araştırmalara bakıldığında küresel olarak tüm ülkelerin iklim değişikliğinden etkileneceği görülmektedir. Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlardan, Kızılırmak akarsuyu açısından akış rejimlerinde, iklim değişikliğine bağlı olarak sıcaklığın artması ve yağışın azalması ile bir düşüşün olduğu ayrıca sanayileşme ve tarımsal amaçlı su talebinin arttığı görülmektedir. Sivas ilinde Kızılırmak havzası sınırları içerisinde bulunan 44 baraj ve göletin 28 tanesi son 20 yılda hizmete alınmıştır (URL-8). Sayıları hızla artan ve büyük çoğunluğu sulama amacıyla hizmete alınan baraj ve göletler nedeniyle havzada sular tutulmakta ve mansap kısmına ulaşan su miktarı günden güne azalmaktadır. Bu durumda havzanın mansabından gelecek su talepleri de dikkate alınarak su bütçesi belirlenmelidir.

Tarımda kullanılan su baskısının azalması amacıyla daha az su isteyen ürünler bölgelere göre tercih edilmeli, yeraltı ve yüzey su barajları kurulmalı, yeraltı ve yerüstü su kaynaklarını birlikte koordineli olarak kullanımı başlangıçta iklim değişikliği ile uyum politikaları açısından yüzey sularının değerlendirilmesinde önemlidir.

KAYNAKLAR

1. Candela,L.,Tamoh,K.,Olivares,G.,and Gomez, M.(2012). Modelling impacts of climatechangeonwaterresourcesinungaugedanddata-scarcewatersheds. Application to the Siuranacatchment(NESpain). *Sci.TotalEnviron.* 440, 253–260.doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.062
2. DSİ 19. Bölge Müdürlüğü verileri, 2023
3. EPA. The Effect of Climate Change on Water Resources and Programs. In Watershed Academy Web; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2012.
4. IPCC. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2001.
5. IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA, 2007; p. 996.
6. IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA, 2013; p. 1535.
7. IPCC-TGICA. General Guidelines on the Use of Scenario Data for Climate Impact and Adaptation Assessment; Finnish Environment Institute: Helsinki, Finland, 2007; Volume 312, p. 66.
8. Merga, D.D.; Adeba, D.; Regasa, M.S.; Leta, M.K. Evaluation of SurfaceWater Resource Availability under the Impact of Climate Change in the Dhidhessa Sub-Basin, Ethiopia. *Atmosphere* **2022**, 13, 1296. <https://doi.org/10.3390/atmos13081296>
9. Milly,P.C.D.,Dunne,K.A.,andVecchia,A.V.(2005).Globalpatternoftrends in stream flow and water availability in a changing climate. *Nature* 438,347–350. doi:10.1038/nature04312
10. Mukheibir, P.Water access, water scarcity, and climate change. *Environ. Manag.* **2010**, 45, 1027–1039. [CrossRef] [PubMed]
11. URL-1., <https://www.co2.earth/global-warming-update>
12. URL-2., <https://www.mgm.gov.tr/FILES/resmi-istatistikler/parametreAnalizi/2022-ortalama-sicaklik.pdf>
13. URL-3., <https://www.mgm.gov.tr/FILES/resmi-istatistikler/parametreAnalizi/2022-yagis.pdf>
14. URL-4., <https://www.mgm.gov.tr/FILES/genel/kitaplar/klimatoloji2.pdf>

15. URL-5., <https://www.mgm.gov.tr/FILES/resmi-istatistikler/parametreAnalizi/2022-ortalama-dolulu.pdf>
16. URL-6., <https://www.tarimorman.gov.tr/SYGM/Belgeler/Havza%20H%C4%B0E-Sunumlar/Su%20Y%C3%B6netimi%20Genel%20M%C3%BCd%C3%BCr%C4%9F%C3%BC.pdf>
17. URL-7., <https://www.dsi.gov.tr/Sayfa/Detay/744>
18. URL-8., <https://bolge19.dsi.gov.tr/Sayfa/Detay/1106>

KRİSTAL VİYOLENİN HİDROKSİYAPATİT İLE ADSORSİYONUN İNCELENMESİ
INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF CRYSTAL VIOLET ON
HYDROXYAPATITE

Aysun ATEŞ

Yüksek Lisans Öğrencisi, Cumhuriye Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Sivas, Türkiye.

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-1973-2618>

Mehtap ERŞAN

Prof. Dr, Cumhuriye Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Sivas, Türkiye.

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-1973-2618>

ÖZET

Atık suların çevresel etkilerinin azaltılması, özellikle büyük hacimli atık suların içinde bulunan toksik ve kanserojen özelliklere sahip boyar maddelerin etkili bir biçimde uzaklaştırılması, günümüzde çevre koruma alanında artan bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, özellikle Kristal Viyole gibi boyar maddelerin arıtımı, çevre koruma çabalarının merkezine yerleştirilmiştir. Bu çalışma, sulu çözeltilerden Kristal Viyole boyar maddesinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için sentezlenen hidroksiapatitin kullanılabilirliğini araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, maksimum adsorpsiyon değerleri, pH 4, 0.5 g adsorbent içeren ortamda, 25°C'de ve başlangıç Kristal Viyole konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu durumda elde edilmiştir. Adsorbent miktarının belirli bir değere kadar artışı, boyar madde gideriminde artışa neden olmuştur. Ayrıca, adsorpsiyonun 120. dakikada dengeye ulaştığı ve boyar madde konsantrasyonundaki artışın giderim verimini düşürdüğü belirlenmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye çıkarılmasının da boyar madde giderimini artırdığı tespit edilmiştir. Optimal deney koşullarında, hidroksiapatitin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygunluğu analiz edilmiş ve Kristal Viyole' nin giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Termodinamik parametreler arasında Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entropi (ΔS°), ve entalpi (ΔH°) değerleri belirlenmiştir. Hidroksiapatit için negatif ΔG° değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. ΔS° ' nin pozitif değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinin düzensizliğinin arttığını, negatif olması düzensizliğin azaldığını gösterir. Kristal Viyole işlemlerinin adsorpsiyonu için pozitif ΔH° olması da adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, hidroksiapatitin Kristal Viyole'nin adsorpsiyonu için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boyar madde, Kinetik, Kristal Viyole, Termodinamik

ABSTRACT

The mitigation of environmental issues stemming from wastewater, particularly the effective and economical removal of colorants found in large-volume wastewater, holds increasing significance in contemporary environmental conservation. In this context, the purification of colorants with toxic and carcinogenic effects, such as Crystal Violet, has become a focal point of environmental protection efforts. This study investigates the use of hydroxyapatite, synthesized for the adsorption-based removal of Crystal Violet colorant from aqueous solutions. According to the findings of the research, maximum adsorption values were observed at pH 4, in a medium containing 0.5 g of adsorbent, at 25°C, with an initial Crystal Violet concentration of 50 mg/L. The increase in the amount of adsorbent up to a certain value led to an enhancement in colorant removal. Additionally, it was determined that adsorption reached equilibrium at 120 minutes and an increase in colorant concentration beyond this point resulted in a reduction in removal efficiency. The elevation of temperature from 25°C to 45°C was also found to

increase colorant removal. Under optimal experimental conditions, the suitability of hydroxyapatite for Crystal Violet removal was analyzed with Langmuir and Freundlich isotherm models, as well as pseudo-first and second-order kinetic models. The mechanisms of Crystal Violet removal were explored. Thermodynamic parameters, including Gibbs free energy (ΔG°), entropy (ΔS°), and enthalpy (ΔH°), were determined. Negative ΔG° values for hydroxyapatite indicated the spontaneity of the adsorption process. Positive ΔS° values suggested an increase in the disorder at the solid/liquid interface during the adsorption process, while negative values indicated a decrease in disorder. The positive ΔH° for Crystal Violet adsorption processes demonstrated the endothermic nature and spontaneity of adsorption. This study demonstrates that hydroxyapatite can effectively serve as an adsorbent for the removal of Crystal Violet through adsorption processes.

Keywords: Adsorption, Dyestuff, Kinetics, Crystal Violet, Thermodynamics.

1. GİRİŞ

Dünya genelinde endüstriyel ve evsel faaliyetlerin artması, su kaynaklarını etkileyen çeşitli çevresel sorunları beraberinde getirmiştir. Bu sorunlardan biri de atık sularındaki boyar madde kirliliğidir. Endüstriyel sektörler, tekstil, deri, kâğıt, boya ve benzeri alanlarda kullanılan kimyasal maddeler nedeniyle atık sularında çeşitli boyar maddeleri içerebilmektedir. Bu durum, su ekosistemlerini olumsuz etkileyerek, çeşitli çevresel sorunlara yol açmaktadır (Smith, J. et al., 2020).

Atık suların içerdiği boyar maddeler, genellikle endüstriyel üretim süreçlerinden kaynaklanan atık sularından türemektedir. Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddeler, kumaşların renklendirilmesi ve işlenmesi sırasında atık sulara yoğun bir şekilde bulunabilir. Aynı zamanda deri endüstrisi, hayvansal kaynaklı ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atık sularla çeşitli boyar maddeleri su sistemlerine bırakabilir (Jones, A. ve Brown, B., 2018).

Bu boyar madde kirliliği, sadece su kaynaklarına değil, aynı zamanda su ekosistemlerine ve insan sağlığına da zarar verebilir. Atık suların doğrudan su kaynaklarına deşarj edilmesi, sucul ekosistemlerde biyolojik çeşitliliği azaltabilir ve su kalitesini olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, insanlar tarafından kullanılan su kaynaklarına karışan boyar maddeler, içme suyu arıtma sistemleri için ek bir zorluk oluşturabilir (Wang, C. ve Liu, D., 2019).

Bu bağlamda, atık sularındaki boyar madde kirliliği konusu, çevre mühendisliği, su kalitesi yönetimi ve endüstriyel sürdürülebilirlik alanlarında önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmam da, atık suların boyar madde kirliliği ile ilgili mevcut literatürü derleyerek, bu soruna yönelik anlayışımızı derinleştirmeyi ve çevresel sürdürülebilirlik için etkili çözümler geliştirmeyi amaçlamaktadır.

2. Atık Sular

Günümüzde, endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetlerin bir yan ürünü olarak ortaya çıkan atık sular, doğal su kaynaklarına yönelik potansiyel tehditler oluşturarak çevre sorunlarına yol açmaktadır. Atık suların doğru bir şekilde yönetilmemesi, sucul ekosistemlerin dengesini bozabilir, içme suyu kaynaklarını tehlikeye atabilir ve çeşitli sucul canlıların sağlığını etkileyebilir.

Atık sular, endüstriyel tesisler, evler, tarım alanları ve diğer insan faaliyetlerinin sonucunda ortaya çıkan sıvı atıkları ifade eder (United Nations Environment Programme (UNEP), 2005). Bu atıklar genellikle su, organik ve inorganik maddeler, mikroorganizmalar, kimyasal bileşenler ve diğer kirleticiler içerir. Atık suların özellikleri, kaynağın türüne, atık türlerine ve deşarj edildiği çevresel koşullara bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir (Metcalf & Eddy, Inc., 2003).

Fiziksel Özellikler: Atık suların fiziksel özellikleri, renk, koku, görünürlük ve sıcaklık gibi faktörleri içerir. Örneğin, endüstriyel tesislerden gelen atık sular genellikle belirgin renk değişiklikleri ve özel kokular içerebilir (Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D., 2002).

Kimyasal Özellikler: Atık suların kimyasal bileşimi geniş bir yelpazede değişebilir. Organik ve inorganik maddeler, ağır metaller, kimyasal atıklar ve diğer kirleticiler bu kategoride yer alır. Kimyasal özellikler, atığın kaynağına ve içeriğine bağlı olarak farklılık gösterir (World Health Organization (WHO), 2017).

Biyçeşitlilik ve Mikrobiyolojik Özellikler: Atık sular, mikroorganizmaların varlığını içerebilir. Bu mikroorganizmalar, atıkların çevresel etkilerini belirlemede ve sucul ekosistemlerde biyçeşitliliği etkilemede rol oynayabilir (APHA, AWWA, & WEF., 2017).

Atık suların çeşitliliği, bu atıkların çevresel etkilerini anlama ve etkili bir şekilde yönetme çabalarını karmaşılaştırır. Bu nedenle, atık su yönetimi stratejileri, atıkların türüne ve kaynağına uygun olarak uyarlanmalıdır.

2.1. Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Atık suların arıtımı, suyun içerdiği kirleticilerin türüne, miktarına ve kaynağına bağlı olarak çeşitli yöntemleri içerir. Bu yöntemler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım süreçlerini içerir ve genellikle bir kombinasyon halinde kullanılır.

2.1.1 Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri, atık suların içinde bulunan katı maddelerin ve diğer büyük partiküllerin uzaklaştırılmasını sağlar.

Süzme (Filtrasyon): Su, özel filtrelerden geçirilerek partikül madde ve çözeltilerinden arındırılır (Metcalf & Eddy, Inc., 2003).

Çökeltme: Atık suya kimyasal maddeler eklenerek çözünmeyen partiküllerin bir araya gelip çökmesi sağlanır (Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D., 2002).

Flotasyon: Hava veya başka bir gazın eklenmesiyle, çözeltilerdeki küçük partiküllerin yüzeye çıkmasını sağlayarak ayrılmasını amaçlar (Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F., 2003).

2.1.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal arıtım yöntemleri, suyun içindeki kirleticileri kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla uzaklaştırmayı hedefler.

Koagülasyon ve Flokülasyon: Suyu kimyasal koagülanlar eklenerek çözeltilerdeki partiküllerin çökmesi sağlanır ve flokülasyon işlemiyle bu çökeltinin bir araya gelmesi kolaylaştırılır (EPA (Environmental Protection Agency), 2004).

Adsorpsiyon: Aktif karbon gibi adsorbent malzemeler kullanılarak suyun içindeki organik kirleticilerin ve renklilik veren maddelerin emilmesi amaçlanır (Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G., 2005).

İleri Oksidasyon: Ozon, hidrojen peroksit veya UV ışığı gibi oksidatif maddeler kullanılarak suyun içindeki organik bileşenlerin parçalanması ve temizlenmesi sağlanır (Klavons, J. A., & Brubaker, G. R., 1999).

2.1.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım yöntemleri, suya eklenen mikroorganizmaların organik maddeleri ayrıştırarak temizlemesini içerir.

Aktif Çamur İşlemi: Atık suya mikroorganizma içeren aktif çamur eklenir ve organik maddeler biyolojik olarak parçalanır (Grady Jr, C. P. L., Daigger, G. T., & Lim, H. C., 1999)

Biyofiltreleme: Biyolojik olarak aktif bir filtrenin kullanılmasıyla atık suyun temizlenmesini sağlar (Renner, R., 2000).

2.1.4. İleri Arıtım Yöntemleri:

İleri arıtım yöntemleri, geleneksel arıtım süreçlerinden sonra uygulanan ek teknolojilerle daha yüksek kalitede su elde edilmesini sağlar.

Ters Ozmoz: Yüksek basınç altında, suyun bir membran aracılığıyla geçirilerek tuzlar, organik maddeler ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanır (Spiegler, K. S., & Yarar, B., 2002).

İyon Değişim: Zararlı iyonların su içerisindeki iyonlarla değiştirilmesiyle suyun arındırılmasını amaçlar (Drioli, E., Ali, A., Macedonio, F., & Goswami, Y., 2016).

Bu yöntemlerin seçimi, atık suyun karakteristiği, hedeflenen su kalitesi ve yerel koşullara bağlı olarak değişir. Yüksek etkinlik ve su kalitesi sağlamak için genellikle bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılır.

3. BOYAR MADDELER

Boyar maddeler, çeşitli maddelere renk veren veya renk değiştiren organik veya inorganik bileşiklerdir. Bu maddeler, genellikle tekstil, gıda, kâğıt, deri, kozmetik ve diğer endüstriyel sektörlerde kullanılarak ürünlere estetik bir görünüm kazandırır. Boyar maddelerin geniş bir yelpazede türleri bulunmakta olup, kimyasal yapısı, renk tonu ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılabilirler.

Boyar maddeler, genellikle renkli bir yapıya sahip olan organik veya inorganik bileşiklerdir. Bu maddeler, kimyasal özellikleri ve reaktiflikleri bakımından geniş bir çeşitliliğe sahiptirler. Genellikle renksiz olan substratlar üzerine adsorbe olabilirler, böylece renkli bir görünüm elde edilir (Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., & Saleh, T. A., 2015).

3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlük, kimyasal yapı, kullanılış yerleri ve boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikler göz önünde bulundurularak sınıflandırılabilir. Yaygın olarak kabul gören bir sınıflandırma:

3.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Azo Boyar Maddeler: Azo grubunu içeren boyar maddeler. Bu grup genellikle iki azot atomunu içerir.

Antrakinin Boyar Maddeler: Antrakinin halkasını içeren boyar maddeler.

İndigo Boyar Maddeler: Özellikle mavi renk üreten indigo türleri.

Ftalosiyanın Boyar Maddeler: Bu boyar maddeler genellikle yeşil ve mavi renkler üretir (Zollinger, H., 2003).

3.1.2. Kaynaklarına Göre Sınıflandırma

Doğal Boyar Maddeler: Bitkilerden, hayvanlardan veya minerallerden elde edilen boyar maddeler. Örnek olarak, kurkumin (zerdeçalda bulunan bir pigment) verilebilir.

Sentetik Boyar Maddeler: Kimyasal süreçlerle sentezlenen boyar maddeler. Örnek olarak, azo boyaları veya ftalosiyanın boyaları verilebilir (Hunger, K., 2003)

3.1.3. Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırma

Tekstil Boyar Maddeleri: Kumaş ve lifleri renklendirmek için kullanılan boyar maddeler.

Gıda Boyar Maddeleri: Gıdalara renk vermek için kullanılan boyar maddeler. Örnek olarak, kurkumin (gıda katkı maddesi olarak kullanılan sarı bir pigment) verilebilir.

Endüstriyel Boyar Maddeler: Plastik, boya, mürekkep gibi endüstriyel ürünlerde kullanılan boyar maddeler (Clark, M., 2016)

3.2. Boyar Maddelerin Atıksulardan Giderimi

Boyar maddeler, endüstriyel süreçlerde kullanıldıktan sonra atık sulara karışabilir ve çevresel sorunlara yol açabilir. Bu atık sulardan boyar maddelerin etkili bir şekilde giderilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır:

3.2.1. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel arıtma yöntemleri, atık suların arıtılmasında kirleticilerin fiziksel özelliklerini kullanarak uzaklaştırılmasını sağlayan teknikleri ifade eder. Bu yöntemler, kirleticilerin çökertilmesi, süzülmesi, yüzdürülmesi veya adsorbe edilmesini içerebilir.

Koagülasyon ve Çökeltme: Atık suya kimyasal koagülanlar ekleyerek, çökeltme işlemi ile boyar maddelerin çöktürülmesi. Koagülasyon ve çökeltme, su arıtma süreçlerinde yaygın olarak kullanılan iki aşamalı bir işlemdir. Atık suya kimyasal koagülanlar ekleyerek, çökeltme işlemi ile boyar maddelerin çöktürülmesi. Bu işlemler, su içinde bulunan partiküllerin bir araya gelmesi, çökmesi ve sudan uzaklaştırılması amacıyla uygulanır.

Koagülasyon: Koagülasyon, suya eklenen kimyasal maddelerin (koagülanlar) su içindeki partikülleri bir araya getirmesi işlemidir. Koagülanlar, su içinde çözünmüş olan yabancı maddelerle reaksiyona girer ve bu maddelerin birbirine yapışmasını sağlar. Bu süreç, su içinde dağılmış olan küçük partiküllerin daha büyük, çökeltilabilir parçacıklara dönüşmesini sağlar (Metcalf, L., & Eddy, H. P., 2003).

Çökeltme: Çökeltme aşaması, koagülasyon sürecinden sonra ortaya çıkan büyük partiküllerin su içinde çökmesi ve biriken çökeltilerin suyun dibine yerleşmesi işlemidir. Bu aşamada, suyun hızı yavaşlatılır veya durdurulur, böylece çökeltilerin çökme süreci tamamlanabilir. Çökeltme tankları, bu amaçla kullanılan yaygın bir altyapı öğesidir (Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D., 2003).

Filtrasyon: Filtrasyon, su arıtma süreçlerinde kullanılan bir tekniktir ve suyun içinde bulunan partiküllerin bir filtre yardımıyla ayrılmasını sağlar. Bu işlem, suyun içindeki katı partiküllerin, organik maddelerin veya diğer istenmeyen maddelerin çıkarılması için etkili bir yöntemdir.

Filtrasyon, suyun içindeki çözünmüş ve çözünmemiş maddelerin bir filtre aracılığıyla ayrılması işlemidir. Bu süreç, genellikle granüler ortamlı filtre yatakları veya membran teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilir. Filtreleme işlemi, suyun içindeki partiküllerin filtre yüzeyine tutunarak ayrılmasını sağlar. Granüler filtre yatakları genellikle kum, çakıl ve diğer malzemelerden oluşur ve su bu yataklardan geçirilerek partiküllerin filtrelenmesi sağlanır (Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D., 2003)

3.2.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtma yöntemleri, atık suların içerdikleri kirleticileri kimyasal reaksiyonlar yoluyla uzaklaştırmayı amaçlar. Bu yöntemler genellikle çeşitli kimyasal maddelerin eklenmesini içerir, bu maddeler kirleticilerle reaksiyona girerek çökeltme, flokülasyon, koagülasyon veya diğer kimyasal süreçlerle kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlar. İşte bazı kimyasal arıtma yöntemleri;

Oksidasyon: Oksidasyon işlemi, atık sulardaki organik maddeleri parçalamak, çözünmüş metalleri çöktürmek veya diğer kimyasal reaksiyonları hızlandırmak amacıyla oksijen eklenerek gerçekleştirilir. Bu süreçte, oksidanlar (örneğin, ozon, hidrojen peroksit veya havadaki oksijen) kullanılır. Oksidasyon işlemi, atık su arıtma tesislerinde genellikle biyolojik arıtma sistemlerine bir ön işlem olarak veya arıtma verimini artırmak amacıyla uygulanabilir (Metcalf, L., & Eddy, H. P., 2003).

Fenton Reaksiyonu: Fenton Reaksiyonu, atık sulardaki organik kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Bu reaksiyon, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ferrous (demir) iyonlarının (Fe^{2+}) bir araya gelmesiyle gerçekleşir. Bu kimyasal reaksiyon sırasında hidroksil radikalleri ($*OH$) oluşur, bu radikaller organik kirleticileri okside eder ve parçalar (Sulaymon, I. M., & Johnson, A., 2017)

3.2.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtma yöntemleri, atık suların organik kirleticilerini mikroorganizmaların aktiviteleri aracılığıyla parçalamak ve uzaklaştırmak amacıyla kullanılan çeşitli süreçleri içerir. Bu yöntemler, genellikle biyolojik çamur işlemleri, aktif çamur sistemleri, oksidasyon havuzları, bitki arıtma sistemleri, sulama ile arıtma (constructed wetlands), ve biyolojik filtreler gibi çeşitli sistemleri kapsar (Mara, D. D., Horan, N. J., & Armitage, N., 2001)

Aktif Çamur İşlemleri: Aktif çamur işlemleri, atık su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde, atık su içindeki organik kirleticileri parçalamak için biyolojik olarak aktif çamur kullanılır. Aktif çamur, su içindeki organik maddeleri yıkayan ve parçalayan mikroorganizmaları içerir. Bu işlem genellikle havalandırılmalı çamur havuzları veya oksidasyon havuzları içinde gerçekleştirilir (Metcalf, L., & Eddy, H. P., 2003).

Bitki Arıtma Sistemleri: Bitki arıtma sistemleri, sulak alanlar, sulama kanalları veya yapay olarak oluşturulan arıtma havuzları gibi alanlarda bitkilerin doğal yeteneklerini kullanarak atık suları arıtmaya yönelik bir süreçtir. Bitkiler, kökleri aracılığıyla suyun içindeki organik kirleticileri ve diğer zararlı maddeleri absorbe eder ve bu maddeleri parçalayarak temizler. Bu sistemler genellikle doğal sucül ekosistemleri taklit eder ve ekosistem içindeki bitkilerin ve mikroorganizmaların iş birliğini kullanır (Kadlec, R. H., & Knight, R. L., 1996).

3.2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon arıtma sürecinde, kirletici maddeler, adsorban materyal tarafından çekilir ve yüzeyine tutunur. Aktif karbon, zeolit ve diğer özel malzemeler genellikle adsorban olarak kullanılır. Bu malzemeler, suyun içindeki organik ve inorganik maddeleri adsorbe ederek sudan uzaklaştırır. Adsorpsiyon arıtma yöntemleri, sıvı fazdaki kirleticilerin giderilmesi yanı sıra renk, koku ve tat gibi su kalitesi özelliklerini iyileştirmek için de kullanılabilir (Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D., 2003).

Aktif Karbon: Atık suda bulunan renkli maddelerin aktif karbon yüzeyine adsorbe edilmesi.

3.2.5. Gelişmiş Oksidasyon Süreçleri

Gelişmiş oksidasyon süreçleri, atık suların arıtılmasında daha etkili organik kirleticilerin ve zararlı maddelerin giderilmesini sağlamak amacıyla kullanılan ileri düzeydeki oksidasyon proseslerini ifade eder. Bu süreçlerde genellikle yüksek enerji içeren oksidanlar veya özel katalizörler kullanılır.

Ultraviyole (UV) Işınlari: UV ışınları arıtma süreci, ultraviyole ışınlarının kullanılmasıyla su içinde bulunan mikroorganizmaların (bakteri, virüs, alg vb.) genetik materyalini bozarak çoğalmalarını engeller. UV lambaları, suyun içinden geçirilerek mikroorganizmaların DNA ve RNA'sına zarar veren UV ışınları üretir. Bu, mikroorganizmaların çoğalmasını ve hastalık taşıma kapasitelerini ortadan kaldırır (Bolton, J. R., Linden, K. G., & Sharp, R. L., 2001).

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir madde yüzeyine bir başka madde tarafından tutunma veya yapışma sürecini ifade eder. Bu süreç genellikle gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin bir katı yüzeye bağlanmasıyla gerçekleşir. Adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban olarak adlandırılan iki temel bileşeni içerir.

Adsorbat: Bir madde yüzeyine tutunan veya yapışan madde. Örneğin, gaz veya sıvı fazdaki moleküller.

Adsorban: Adsorbatı tutan veya yapıştıran madde. Örneğin, katı bir yüzey veya malzeme (Ruthven, D. M., 1984)

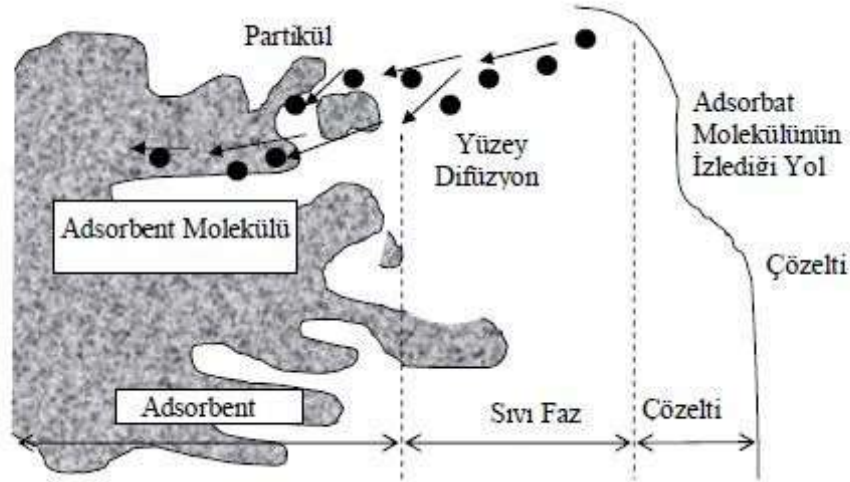
Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözüldüden kaçma eğilimine ve katı yüzeyine duyduğu ilgiye bağlıdır. Bu sistemlerde, her iki özelliğin kombinasyonu büyük önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde, çözüldüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumu, maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki adsorpsiyon verimini belirlemede önemli bir rol oynar.

Çevre mühendisliği uygulamalarında genellikle fiziksel adsorpsiyon daha çok kullanılır. Fiziksel adsorpsiyon, moleküler çekim kuvvetleri veya Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlere dayanır. Bu tür adsorpsiyon, genellikle çözüldüdeki maddelerin katı yüzeyine fiziksel olarak bağlanmasını içerir. Bu mekanizma, genellikle çeşitli kirleticilerin giderilmesinde, su arıtımında ve diğer çevresel uygulamalarda kullanılır.

Özetle, adsorpsiyon mekanizması, madde ile katı yüzey arasındaki etkileşimler ve bu etkileşimlerin çözüldü konsantrasyonları ile olan dinamik denge durumu üzerine kuruludur (Bozkan, 2012).

Adsorbatın bir fazdan diğerine, özellikle yüzey gerilimi ve adsorpsiyon arasındaki ilişki, önemli bir birikme hareketini ortaya koyar (Bozkan, 2012).

Bu bölümde anlatılan adsorpsiyon sürecinin oluşumu, Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde, partikül ve film difüzyonu (Bozkan, 2012)

4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, genel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki temel türe ayrılır. Ancak bu temel türlerin yanı sıra, adsorpsiyon bir dizi spesifik uygulama alanına ve koşula bağlı olarak çeşitli alt türlere ayrılabilir. Adsorpsiyon çeşitli uygulama alanlarına, koşullara ve adsorbat-adsorban kombinasyonlarına bağlı olarak çeşitli alt türlere ayrılabilir. Örneğin, gaz adsorpsiyonu, sıvı adsorpsiyonu, biyolojik adsorpsiyon, metal adsorpsiyonu gibi spesifik türler bulunmaktadır. Her alt tür, belirli bir bağlanma mekanizması veya uygulama alanına odaklanabilir.

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine zayıf van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ve diğer fiziksel çekim kuvvetleri ile bağlanmasıdır. Bu tür adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklık ve düşük bağıl nem koşullarında gerçekleşir ve genellikle tersine çevrilebilir bir süreçtir. Bu konuyla ilgili olarak, I. Langmuir tarafından geliştirilen temel fiziksel adsorpsiyon teorisi oldukça önemlidir (Langmuir, I., 1918).

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla bağlanması sürecini ifade eder. Bu tür adsorpsiyon, genellikle daha güçlü bağlar içerir ve yüksek sıcaklık koşullarında meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle tersine çevrilemeyen bir süreçtir. Bu konuyla ilgili olarak, M. J. Temkin ve

V. Pyzhev tarafından geliştirilen bir teori öne çıkmaktadır (Temkin, M. J., & Pyzhev, V., 1940).

4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.2.1. Gözenek Yapısı

Adsorban malzemelerin belirleyici bir özelliği, gözenek yapısıdır. Gözenekler genellikle üç gruba ayrılır: mikro, mezo ve makro. IUPAC tavsiyesine göre, mikro gözenekler 2 nm'yi aşmayan genişlikte gözenekler olarak tanımlanır. Mezo gözenekler 2 ile 50 nm arasında genişlikte gözeneklerdir, ve makro gözenekler 50 nm'den daha geniş gözeneklerdir. Gözeneklilik genellikle gözeneklerin ve boşlukların hacminin katının kapladığı hacme oranı olarak tanımlanır. Gözenek hacmi genellikle açık gözeneklerin hacmi olarak kabul edilir, ancak kapalı gözeneklerin hacmini de içerebilir (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006; Rouquerol ve ark., 2014).

4.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermik doğasıyla bilinir, yani bu reaksiyonlar sırasında ortamdan ısı açığa çıkar. Bu nedenle, adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düştüğü durumlarda artar. Ancak, endotermik bir reaksiyon söz konusu olduğunda, yani ortamdan ısı alan bir reaksiyon, adsorpsiyon genellikle sıcaklık arttıkça artar. Bu durum, reaksiyonun sıcaklığa duyarlılığının adsorpsiyon sürecine olan etkisini yansıtır (Mildan, E., 2015).

4.2.3. pH

Parçacık yüzeyi, çevresel özelliklerine bağlı olarak çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Bu gruplar, içinde bulunduğu ortamın asidik veya bazik özelliklerine yönelik tepkisel özellikler sergiler. Adsorbat, çözelti fazında bulunan iyonlar ile katı faz yüzeyindeki bu gruplar arasında tutunur.

Genel olarak, pH değeri nötral olan durumlarda adsorpsiyon hızı artar. Bu durum, özellikle hidrojen ve hidroksit iyonlarının güçlü adsorpsiyon yeteneklerinden kaynaklanır. Eğer çözelti fazında fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeydeki gruplar üzerinde rekabet ederler. Bu durum, yüzeyin adsorbat molekülleri tarafından daha az kaplanma olasılığı anlamına gelir ve sonuç olarak adsorpsiyon miktarı azalır. Dolayısıyla, adsorpsiyon nötr durumdan daha az olacaktır (Mildan, E., 2015).

4.2.4. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bu reaksiyonlarla ilişkili kuvvetlerle, özellikle de faz sınırları veya yüzey sınırları gibi faktörlerle bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltmak, adsorpsiyonu kolaylaştırabilir çünkü bu, yüzeydeki etkileşim kuvvetlerinin etkilerini azaltır. Yüzey gerilimini düşürdüğümüzde, yüzey bir anlamda genişler ve bu da adsorpsiyonun daha etkili bir şekilde gerçekleşmesine olanak tanır.

Yüzey gerilimini azaltmak için sıvı fazdaki moleküller arası bağların zayıflatılması ve bu moleküllerin diğer fazla geçişini sağlayacak bağların oluşturulması gereklidir. Bu nedenle, bir sıvının yüzey alanını artırmak istiyorsak, yüzey gerilimi üzerine odaklanmalıyız. Bu kimyasal bir reaksiyonu içerebilir.

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanının arttığını söyleyebiliriz. Burada, adsorbatın yüzey alanının büyük olması, adsorbat molekülleri ile temasın daha fazla olması anlamına gelir. Bu durumda, yüzey alanındaki büyüme, adsorpsiyonun artmasına katkı sağlar.

4.2.5. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edildiğinde, bu sürecin karıştırma hızına bağımlı olduğunu gözlemleyebiliriz. Düşük karıştırma hızı, genellikle film difüzyonunun hakim olduğu bir durumu işaret eder. Bu durumda, adsorbatın etrafında dolaşan yüzey film kalınlığı artar, bu da difüzyona karşı direncin artmasına yol açar. Bu durumu sürekli bir sistem olarak düşünebiliriz.

Öte yandan, iyi bir karıştırma, gözenek difüzyonunu tetikleyebilir, bu durumu ise kesikli bir sistem olarak değerlendirebiliriz. Yüksek karıştırma hızı, adsorbatın yüzeyine doğru daha hızlı bir difüzyonu sağlar. Bu durumda, gözenekler arasında adsorbatın daha etkili bir şekilde hareket etmesi ve adsorpsiyonun hızlanması mümkün olur. Bu iki farklı kontrol mekanizması, adsorpsiyon hızının karıştırma hızına bağlı olarak nasıl değişebileceğini gösterir. Düşük karıştırma hızlarında sürekli sistemde daha fazla etkileşim gözlenirken, yüksek karıştırma hızlarında kesikli sistemde daha hızlı bir difüzyon gerçekleşebilir.

4.2.6. Temas Süresi

Temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde belirgin bir artış gözlemlenir. Bu artış, başlangıçtaki yüksek yüzey alanının katkısıyla gerçekleşir. Ancak, temas süresinin artmasıyla birlikte yüzey alanı azalmaya başlar. Bu durumda, metal adsorplama oranı da azalır.

Yüzey alanının azalması, adsorbantın doygunluk noktasına yaklaşmasına ve hatta ulaşmasına neden olur. Doygunluk noktasına ulaşıldığında, adsorpsiyon hızında bir düşüş yaşanır ve temas süresi arttıkça adsorpsiyon tutulumu meydana gelir. Bu durum, temas süresinin adsorpsiyon verimini düşürmeye başladığı bir noktayı işaret eder.

Sonuç olarak, temas süresi ile başlangıçta artan giderme verimi arasındaki ilişki, yüzey alanındaki değişiklikler ve adsorbantın doygunluk noktasına ulaşmasıyla kompleksleşir. Bu durum, adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörlerin dengeli bir şekilde değerlendirilmesini gerektirir.

4.2.7. Adsorbent Yapısı

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu süreçte, adsorban olarak adlandırılan katının geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir, bu genellikle gözenekli veya parçacıklı bir yapıdan kaynaklanır. Adsorbanın yüzey alanının büyüklüğü, adsorpsiyon kapasitesini belirleyen önemli bir faktördür.

Adsorpsiyon işleminde biriken maddeye adsorbat denir. Adsorbatın özellikleri, adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede kritik rol oynar. Suda çözünen maddelerin adsorpsiyonu, bu maddelerin su içindeki çözünürlüğü ile doğrudan ilişkilidir. Az çözünen maddelerin suda adsorplanması daha sınırlı olacaktır.

Molekül yapısında hidrofilik ve hidrofobik grupları içeren maddelerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterir. Ayrıca, molekülün boyutu da adsorpsiyonu etkileyen bir faktördür.

Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen, ön işlem gerektirmeyen ve maliyeti düşük olan maddelerdir. Bu nedenle, nişasta, zeolit, kil, aljinat, siklodextrin, selüloz ve kitosan gibi doğal malzemeler sıkça tercih edilir. Tarımsal atıklar da doğal adsorbent olarak kullanılabilir ve ekonomik avantajları nedeniyle tercih edilir.

Yapay adsorbentler ise fabrikalarda üretilen ve istenilen özelliklere sahip olarak üretilebilen maddelerdir. Ancak, üretimleri genellikle zordur ve maliyetleri yüksektir. Ayrıca, bazı yapay adsorbentlerin zehirli veya sağlığa zararlı olabileceği göz önüne alınmalıdır. Bu nedenle, kullanılmadan önce dikkatlice incelenmeleri gereklidir. Her iki tür adsorbent de belirli avantajlar ve dezavantajlara sahiptir, bu nedenle uygulama alanları ve tercihler, spesifik gereksinimlere bağlı olarak belirlenmelidir (Şahan, A., 2007).

4.3. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, bir adsorpsiyon işleminin etkinliğini veya başarısını ölçen bir parametredir. Bu verim, genellikle adsorbanın belirli bir süre boyunca belirli bir miktardaki adsorbatı ne kadar etkili bir şekilde tuttuğunu ifade eder. Adsorpsiyon verimi, aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$\text{Adsorpsiyon Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad [4.1]$$

Burada;

C_0 : Adsorpsiyon işlemine başlamadan önce adsorbatın çözeltideki konsantrasyonunu temsil eder. (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon işlemi tamamlandığında veya belirli bir süre sonra çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu temsil eder. (mg/L).

Bu hesaplama, adsorpsiyonun ne kadar etkili olduğunu ve adsorbanın ne kadar adsorbat tutabildiğini değerlendirmek için kullanılır (Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G., 2006); Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K., 2014).

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve maliyetli hale getirmek amacıyla birçok araştırmacı, ucuz ve yenilenebilir adsorbanları keşfetmeye yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bu çabaların temelinde, adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlamak ve adsorpsiyon süreçlerini optimize etmek yer almaktadır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir dengeye ulaşana kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak ifade edilirken, çözeltiler için konsantrasyon kütle birimleriyle ölçülür.

Adsorpsiyon denge durumu, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan matematiksel denklemlerle açıklanır. Özellikle mikrodalga enerjisinden faydalanarak gerçekleştirilen tetrasiklin adsorpsiyonu için

kullanılan izoterm denklemleri arasında Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemleri bulunmaktadır.

Farklı araştırmacılar, zaman içinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak çeşitli izoterm denklemleri geliştirmişlerdir. Bu denklemler arasında en yaygın kullanılanları Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Bunların yanı sıra, Dubinin-Radushkevich izotermi ve Temkin izotermi de adsorpsiyon dengesini ifade etmek için kullanılan diğer denklemlerdir.

Adsorpsiyon izotermi, çözeltilde kalan derişim (C_e) ile adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q_e) arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu izoterm, adsorpsiyon sürecini anlamak, modellenmek ve optimize etmek için değerli araçlardır (Jaeger, F., & Erdös, P., 1940).

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) [4.2] ile hesaplanarak bulunmaktadır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad [4.2]$$

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_0 : Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltilde adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

V : Çalışmada kullanılan hacim (mL)

m : Adsorbent madde miktarı (g)

4.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, yüzey ve çözeltiler arasındaki dengeyi tanımlamak için sıklıkla kullanılan bir modeldir. Bu izoterm, adsorbat moleküllerinin yüzeyde belirli enerji bölgelerine kimyasal olarak bağlandığını ve her gözeneğin en fazla bir adsorbat molekülüne bağlanabildiğini varsayar. Langmuir modeli, tek tabakaya kadar birikmeye izin verir ve bu durumu açıklamak için kullanılır. Langmuir izotermi aşağıdaki denklem [4.3]'de ifade edilmiştir

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [4.3]$$

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi, çözeltilde kalan derişim (mg/g)

q_{max} : Maksimum adsorban fazı konsantrasyonu (mg/g),

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

C_e : Çözeltildeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L).

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı adsorbent konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır. Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur. Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemlisi langmuir izotermidir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler (Tok, S., 2009); (Türkyılmaz, H., 2011).

Langmuir eşitliğini eşitlik [4.4]'deki gibi bir formdaverilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} \cdot C_e \quad [4.4]$$

Lineerleştirilmiş Langmuir eşitliği [4.5] ile verilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{C_e \cdot b \cdot q_{\max}} \quad [4.5]$$

C_e : Adsorpsiyon sonucu çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Langmuir denge sabiti (L/g)

α_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti (L/mg)

q_{\max} : Tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/L)

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg).

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla α_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. $Q_{\max} (K_L/\alpha_L)$ tek tabanlı adsorbant kapasitesini göstermekle birlikte adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasının geçerli olduğu durumlarda C_e çok küçüktür. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti ile hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. $R_L > 1$ elverişli olmayan, $R_L = 1$ lineer, $0 < R_L < 1$ elverişli ve $R_L = 0$ tersinmez izoterm tiplerinin olduğunu göstermektedir (Tok, S., 2009); **Türkyılmaz, H.**, (2011).

Langmuir R_L (Relative Langmuir)" boyutsuz kavramı, adsorpsiyon izotermi çalışmalarında kullanılan bir boyutsuz faktördür. Bu kavram, adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine ne kadar uyma eğiliminde olduğunu değerlendirmek için kullanılır.

Langmuir R_L değeri şu şekilde tanımlanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + BC_0} \quad [4.6]$$

Burada:

R_L : Langmuir R_L değeridir,

B : Langmuir izoterminden elde edilen Langmuir sabitidir,

C_0 : başlangıç çözültü derişimidir.

Langmuir R_L değeri, adsorbanın belirli bir derişimde ne kadar etkili olduğunu gösteren bir göstergedir. R_L değeri şu şekilde yorumlanır:

- $R_L > 1$: İrreversibl adsorpsiyon; bu durumda, adsorban yüzeyi doymuş durumda değildir ve daha fazla adsorbat alabilir.
- $R_L = 1$: Langmuir adsorpsiyonu; bu durumda, adsorban yüzeyi doymuş durumdadır ve izoterm Langmuir izotermine tam uyumludur.
- $0 < R_L < 1$: İrreversibl adsorpsiyon; bu durumda, adsorban yüzeyi doymuş durumdadır ve daha fazla adsorbat alabilir, ancak adsorpsiyon etkisi zayıftır.
- $R_L = 0$: İrreversibl adsorpsiyon; bu durumda, adsorban yüzeyi doymuş durumda değildir ve daha fazla adsorbat alabilir.

Langmuir R_L değeri, adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiği konusunda önemli bilgiler sağlayabilir ve bir adsorpsiyon sisteminin doğasını anlamak için kullanılır. Bu değer, özellikle adsorpsiyon kapasitesi ve çözültü derişimi arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için kullanışlıdır.

4.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecini açıklayan eski ve geniş bir modeldir. Bu deneysel model, heterojen yüzeylerde, homojen olmayan adsorpsiyon ısısı dağılımı ve afinitesi ile karakterize edilen çoklu tabakalı adsorpsiyonu da içerir. Özellikle hayvansal kömür adsorpsiyonu için geliştirilen bu model, adsorbat oranının çözelti konsantrasyonlarına bağlı olarak sabit olmadığını göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyonun tüm bölgelerinde gerçekleştiği ve adsorpsiyon enerjisinin adsorpsiyon süreci tamamlandıkça üstel olarak azaldığı bir modeli ortaya koymaktadır.

Freundlich izotermi, özellikle aktive edilmiş karbon ve moleküler elekler gibi heterojen sistemlerde etkili olan bir modeldir. Bu izotermde yer alan $1/n$ değeri, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür. Bu değer, 0'a yaklaştıkça yüzey heterojenliğinin arttığını gösterir. Ayrıca, $1/n$ değerinin 1'in üzerinde olması, yani n değerinin 1'den küçük olması, işlemin kimyasal adsorpsiyon olduğunu belirtir.

Bu model, adsorpsiyon süreçlerini anlamak ve optimize etmek için kullanılan önemli bir araçtır. Freundlich izotermi genellikle deneysel verilerle uyumlu olduğu ölçüde kullanılır ve adsorpsiyonun karmaşıklıklarını anlamak için çeşitli araştırmalarda değerli bilgiler sağlar (Yaşar Eynur, S., 2016).

Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulü esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlik [2.6] ile verilmektedir. Eşitlik [2.7] ile lineerleştirilmiş denklemi verilmiştir.

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad [4.7]$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [4.8]$$

q_e , denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L), K_f ve n , adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde lineer eşitirmektedir. Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen $\log q_e - \log C_e$ grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri, K_f ve n , hesaplanmaktadır.

4.4.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin İzotermi, adsorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılan bir modeldir. Bu izoterm, adsorbatın yüzeydeki boş yerlere serbestçe ve homojen bir şekilde bağlandığı bir varsayıma dayanır. Temkin İzotermi, adsorbanın yüzeyindeki tüm adsorbat moleküllerinin enerji düzeylerinin eşit olduğunu varsayar ve adsorbatın yüzeye bağlanmasının ısısının lineer olarak azaldığını öne sürer.

Temkin İzotermi şu matematiksel denklemle ifade edilir:

$$q_t = \frac{RT}{b} \ln \left(\frac{A}{A_t} \right) \quad [4.9]$$

Bu denklemde:

q_t : adsorbanın belirli bir süre sonra yüzeye bağladığı madde miktarını temsil eder.

R : gaz sabiti ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$).

T : sistem sıcaklığını temsil eder (K).

A ve b : Temkin izotermi parametreleridir.

A_t : belirli bir süre sonra adsorbatın çözeltideki konsantrasyonunu temsil eder.

Bu izoterm, adsorpsiyon sürecinde yüzeydeki enerji seviyelerinin eşit olduğunu ve adsorbatın yüzeye bağlanmasının ısısının lineer olarak azaldığını varsayar. Temkin izotermi genellikle deneysel verilere uygunluğu değerlendirmek için kullanılır (Temkin, M. J., & Pyzhev, V., 1940).

4.4.4. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan bir modeldir. Bu izoterm, adsorbatın yüzeydeki gözeneklere adsorpsiyonu sırasında ortaya çıkan enerjiyi değerlendirmek için kullanılır. D-R izotermi, adsorbatın çözeltiden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerjiyi ifade eder.

D-R izotermi şu matematiksel denklemle ifade edilir:

$$\ln(Q) = \ln(Q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad [4.10]$$

Bu denklemde:

Q : adsorpsiyon miktarını temsil eder.

Q_m : maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil eder.

β : Dubinin-Radushkevich izoterm sabitidir.

ε : adsorpsiyon potansiyelini temsil eder.

D-R izotermi, genellikle adsorbatın yüzeydeki gözeneklere adsorpsiyonu sırasında açığa çıkan enerjiyi değerlendirmek ve adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi sağlamak amacıyla kullanılır. Bu izoterm, adsorbatın adsorbant yüzeyine nasıl bağlandığı ve adsorpsiyonun hangi enerji seviyelerinde gerçekleştiği konusunda bilgi sağlayabilir (Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V., 1947).

$$q_e = q_m \exp \left(-K_{DR} \left[RT \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \quad [4.11]$$

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad [4.12]$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad [4.13]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad [4.14]$$

Burada, R , gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T , mutlak sıcaklık (K), K_{DR} , adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti, q_m , teorik adsorpsiyon kapasitesi ve ε , Polanyi potansiyelini gösterir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmemize yardım eder. Eğer E değeri, 8-16 kJmol⁻¹ ise, adsorpsiyon prosesi iyon değişimi ile karakterize edilir, $E < 8$ kJmol⁻¹ ise adsorpsiyon fiziksel, $20 < E < 40$ kJmol⁻¹ ise adsorpsiyon kimyasal olarak düşünülebilir (Gündüz ve Bayrak, 2017).

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, bir adsorpsiyon sisteminde adsorban ve adsorbat arasında denge kurulurken bu dengeye ulaşma hızını inceleyen bir alandır. Adsorpsiyon dengesi anında ortaya çıkmaz; çünkü adsorpsiyon hızı, 4 aşamalı kütle taşıma mekanizmaları ile sınırlıdır. Kinetik çalışmalar, olası adsorpsiyon mekanizmalarını ve nihai adsorbat-adsorban kompleksinin oluşumuna giden yoldaki farklı geçiş durumları hakkında bilgi sağlar ve uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olur.

Reaksiyon hızları ve bağımlı faktörler net bir şekilde bilindiğinde, endüstriyel uygulamalarda adsorban materyallerinin geliştirilmesinde oldukça faydalı olabilir. Gupta ve Bhattacharyya (2011) tarafından belirtildiği gibi, adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, etkileşimleri tanımlamak ve optimize etmek için önemli bir araçtır (Çeçen, F., & Aktaş, Z. (2011); Gupta, V. K., & Bhattacharyya, K. G. (2011).

4.5.1. Lagergren Kinetik Modeli

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model: Lagergren Kinetik Modeli, adsorpsiyon sürecinin hızını açıklamak için kullanılan bir kinetik modeldir ve genellikle "Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model" olarak adlandırılır. Lagergren denklemi, sıvı faz sistemlerindeki adsorpsiyon oranını tanımlar.

Lagergren denklemi şu şekildedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad [4.15]$$

Burada:

$\frac{dq_t}{dt}$: t anındaki birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının değişim oranını,

k_1 : Lagergren adsorpsiyon oranı katsayısını,

q_e : denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını,

q_t : t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını ifade eder.

Lagergren modeli, birinci dereceden kinetik bir yaklaşım sunar, ancak "yalancı" olarak adlandırılır çünkü tüm durumlar için geçerli olmadığı durumlar vardır. Bu model, genellikle deneysel verilerle iyi bir uyum sağlar, ancak adsorpsiyon sürecinin daha karmaşık olduğu durumlar için daha karmaşık modeller tercih edilebilir (Lagergren, S., 1898).

Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Model: Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, adsorpsiyon sürecinin hızını ifade etmek için kullanılan bir kinetik modeldir. Bu model, adsorbatın adsorban yüzeyine hızlı bir şekilde tutunduğunu ve daha sonra daha yavaş bir şekilde adsorpsiyonun tamamlandığını varsayar.

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, aşağıdaki diferansiyel denklemle ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad [4.16]$$

Burada:

$\frac{dq_t}{dt}$: t anındaki birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının değişim oranını,

k_2 : yalancı ikinci dereceden kinetik sabiti,

q_e : denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını,

q_t : t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını ifade eder.

Bu model, adsorbatın adsorban yüzeyine tutunma sürecinin hızının, yüzeydeki aktif bölgelerin sayısı ve erişilebilirliği gibi faktörlere bağlı olarak değişebileceği durumları açıklamak için kullanılır (Ho, Y. S., & McKay, G., 1999).

Adsorpsiyon işleminin hızını kontrol edebilecek tüm faktörler göz önüne alındığında, adsorbanın iç yüzeylerindeki adsorbat taşınmasının derecesi, deney sırasında farklı hızlarda mekanik karıştırma kullanılarak belirlenebilir. Daha yüksek çalkalama hızlarında, iç yüzey tabakasının hacmi sabit bir minimuma ulaşırken, içindeki çözünen madde taşıma hızı sabit bir maksimum değere ulaşır ve genellikle ihmal edilebilir. Sıcaklık ve pH faktörleri de kinetik süreçlerin seyrinde önemli bir rol oynar (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

Yalancı ikinci dereceden denklem, genellikle k_2 değerinin yığımsal fazdaki ilk adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğunu gösteren hem teorik hem de deneysel çalışmalara dayanmaktadır. Hız katsayısı, k_2 , ilk adsorbat konsantrasyonuyla ters orantılıdır. İlk adsorbat konsantrasyonu ne kadar yüksekse, dengeye ulaşmak için o kadar uzun süre gerekir, buna karşılık k_2 değeri düşer (Ho ve McKay, 1998).

Yalancı ikinci dereceden denklem aynı zamanda Langmuir kinetik denkleminin özel bir türü olarak yorumlanmıştır. Bu yorum, adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit kaldığını ve toplam bağlanma bölgelerinin sayısının, dengede adsorbe edilen adsorbat miktarına (q_e) bağlı olduğunu varsayar (Lin ve Wang, 2008).

4.5.2. Parçacık (Partikül) İçi Kinetik Modeli

Gözenekli adsorbanlar için, adsorbat moleküllerinin gözeneklere difüzyonu, süreç için uygun bir kinetik modelin bulunmasında dikkate alınmalıdır. Çoğu durumda, parçacık içi difüzyon, aşağıdaki ifade ile temsil edilen bir adsorbat alım oranını kontrol edebilir.

$$\frac{\sqrt{t}}{q_t} = \frac{k_p}{\sqrt{C}} \quad [4.17]$$

Burada,

k_p , parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{dak}^{0.5}$),

C , sınır tabakası kalınlığıdır.

C 'nin değerleri sınır tabakasının etkisini belirler, değerler ne kadar yüksekse etki o kadar büyük olur. q_t ve \sqrt{t} 'nin grafiğinin eğimi k_p 'yi, kesim noktası C değerini verir. Eğri y -eksenine (q_t) yakınsa parçacık içi difüzyonu adsorpsiyon sürecini kontrol eder; x -eksenine (\sqrt{t}) yakınsa film difüzyonu gibi farklı mekanizmalara karşılık gelir. Sistem zayıf karıştırma, küçük çözünen madde boyutu ve düşük konsantrasyon ile karakterize edilirse genellikle film difüzyonu hız kontrol adımı haline gelir; aksi takdirde, parçacık içi difüzyonu süreci büyük ölçüde kontrol eder (Kajjumba ve ark., 2018).

4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Tabiattaki en önemli olgulardan birisi, tüm değişim ve dönüşümlere sebep olan enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün başka bir enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bu enerji değişimleri, termodinamiğin incelediği temel konulardan biridir. Termodinamik, bir sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji gibi değerlerini belirler ve fiziksel veya kimyasal dönüşümlerin şartlara bağlılığını inceler.

Termodinamik ve denge sabiti K_C eşitlikleri aşağıda sunulmuştur. Eşitlik [4.18], [4.19] ve [420] ile adsorpsiyon termodinamik değişkenleri (ΔG° , ΔS° , ΔH°) aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [4.18]$$

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad [4.19]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_C) \quad [4.20]$$

$$\Delta H^\circ = -R \left(\frac{d \ln(K_C)}{dT} \right) \quad [4.21]$$

$$\Delta S^\circ = -R \ln(K_C) \quad [4.22]$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{RT} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad [4.23]$$

K_C , denge sabiti,

ΔG° , serbest enerji değişimi,

ΔH° , entalpi değişimi,

ΔS° , entropi değişimi,

R , evrensel gaz sabiti,

T , termodinamik sıcaklık.

$\ln K_C$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ΔH° , kesim noktasından ise ΔS° değerleri hesaplanır. C_a , dengeki adsorplanan boyar madde derişimini ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e ise denge anında çözeltide kalan boyar maddenin derişimini ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) göstermektedir (Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2017).

4.7. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbat ve Adsorbentler

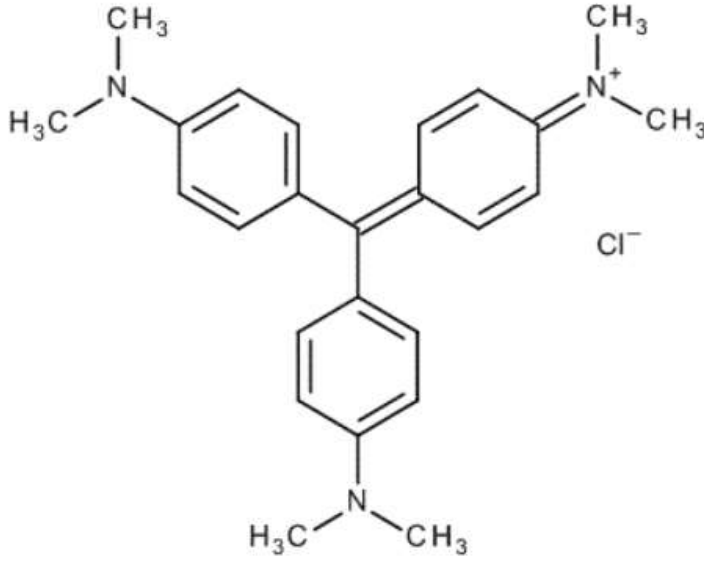
4.7.1. Kristal Viyole

Crystal Violet" (Kristal Viyole), bir organik boyar madde olarak bilinen bir kimyasal bileşiğin adıdır. Kimyasal formülü $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3$ 'dir. Bu bileşiğin genellikle mor renge sahip olduğu bilinir. Crystal Violet, mikrobiyolojide bakteriyel hücreleri boyamak ve saymak için kullanılan bir boyar madde olarak da bilinir.

Crystal Violet, birçok laboratuvar uygulamasında kullanılan bir histoloji ve mikrobiyoloji rengidir. Özellikle Gram lekelenmesi gibi yöntemlerde bakterilerin tanınmasında ve diferansiyasyonunda kullanılır.

Kimyasal formülü $C_{25}H_{30}ClN_3$ olan Crystal Violet, benzene türevidir ve genellikle hidroklorür tuz formunda bulunur. Bu madde, bakteriyel hücre duvarlarına karşı selektif bir etkiye sahip olan bir boya olarak kullanılmaktadır.

- **Diğer Adları:** Gentian Violet, Methyl Violet 10B
- **Yapısı:** Crystal Violet, benzene halkalarını içeren bir türevidir. Kimyasal formülünde bir klorür atomu içerir.



Şekil 4.1 Kristal Viyolenin yapısal formülü

Kullanım Alanları:

1. Mikrobiyoloji:

- **Gram Lekeleme:** Crystal Violet, bakterilerin Gram pozitif ve Gram negatif olarak sınıflandırılmasını sağlayan Gram lekeleme işlemi için kullanılır. Bu yöntem, bakterilerin hücre duvarındaki farklılıkları vurgular.
- **Bakteri Sayımı:** Crystal Violet, bakteri sayımında kullanılır. Belirli bir miktar bakteri örneği, bu boyar madde ile işlenir ve ardından mikroskop altında incelenerek bakteri sayısı belirlenir.

2. Histoloji:

- **Hücre ve Doku Boyama:** Crystal Violet, biyolojik dokuları ve hücreleri boyamak için kullanılır. Bu, mikroskop altında dokuların ve hücrelerin daha iyi görülebilmesini sağlar.

3. Antiseptik:

- **Cilt Enfeksiyonları:** Crystal Violet, antiseptik özelliklere sahip olduğu için bazen cilt enfeksiyonlarını tedavi etmek amacıyla kullanılabilir.

Diğer Bilgiler:

- **Toksikoloji:** Yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilir, bu nedenle kullanımında dikkatli olunmalıdır.
- **Renksiz Formu:** Crystal Violet, çözelti içinde mor renkte olduğu bilinir, ancak renksiz bir formu da mevcuttur.

Bu bilgiler, Crystal Violet'in kimyasal yapısı, kullanım alanları ve bazı temel özellikleri hakkında genel bir bakış sunar. Ancak, kullanımı veya özellikleriyle ilgili daha spesifik bilgiler için belirli bir uygulama veya alandaki literatüre başvurmanız gerekebilir.

4.7.2. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit, kalsiyum fosfat minerallerinden biridir ve biyolojik dokularda, özellikle kemik ve dişlerde bulunan doğal bir bileşiktir. Kimyasal formülü $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ olan hidroksiapatit, kemik ve diş minerallerinin ana bileşenidir ve mineralize dokuların sağlığını artırmada önemli bir rol oynar.

• Hidroksiapatit Sentezi

Hidroksiapatit (HA) adlı kimyasal bileşiğin $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kimyasal formülüne sahip olması nedeniyle, bu malzemeyi elde etmek için kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ve fosfor kaynağı olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Ca/P mol oranı 1,67 olarak belirlenmiş ve bu oran dikkate alınarak stokiometrik hesaplamalarla 123,58 g $Ca(OH)_2$ alınarak 1600 mL saf su içinde 1 saat boyunca karıştırıcıda çözülmesi sağlanmıştır.

Yarım saat sonra, 61,16 mL H_3PO_4 alınarak 1000 mL saf su içinde manyetik karıştırıcıda çözdürülmüştür. Aynı anda başlayan bu iki karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, H_3PO_4 çözeltisi, $Ca(OH)_2$ süspansiyonuna damla damla ilave edilmiş ve ilave işleminden sonra 30 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir.

Sonrasında, karışımın pH değeri amonyak (NH_4OH) kullanılarak 9 ile 11 arasında ayarlanmış ve hidroksiapatit süspansiyonu elde edilmiştir. Karıştırma işlemi toplamda 30 dakika daha sürdürülmüştür.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, karışımın jelleşmesi için bir gün beklenmiş, jelleşme sonrasında tava üzerinde biriken su piset yardımıyla alınmıştır. Ardından, tava $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış bir etüve konularak kurumaya bırakılmış ve tamamen kuruyana kadar beklenmiştir.

Elde edilen kuru karışım, daha sonra $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca kalsinasyona tabi tutularak hidroksiapatit tozu elde edilmiştir. Bu süreç, hidroksiapatit tozunun başarıyla üretimini sağlamıştır.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Steril erlenlerde, 100 ml çalışma hacmine sahip, sabit sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında bulunan çalkalayıcıda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde, kristal viyole adsorpsiyonu üzerine çeşitli deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde, 1000 mg/L stok çözeltisi hazırlanmış ve istenilen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. Kristal viyole stok çözeltisi düzenli aralıklarla hazırlanmış ve karanlık bir ortamda saklanmıştır.

Optimum pH değerini belirlemek amacıyla başlangıç deneyleri yapılmıştır. Çözeltilerin pH'larını ayarlamak için 0,1 M'lik NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Kristal viyole çözeltisinden hidroksiapatit, hidroksiapatit-metilmetakrilat kompoziti ve hidroksiapatit-S.Cerevisiae biyokompoziti hazırlanarak, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 300 rpm karıştırma hızında başlangıç CV konsantrasyonu 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L olan deneyler gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin adsorbent ile temasını artırmak amacıyla hidroksiapatit için 120 dakika süresince karışım sağlanmıştır. Kristal viyole için 590 nm etkin dalga boyu seçilmiştir. Numuneler, 10 ml'lik örnekler halinde alınarak 3000 rpm'de 10 dakika süreyle santrifüjlenmiş ve ardından UV cihazında λ_{max} 590 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

5.2. Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde, Consort C931 marka pH ölçüm cihazı kullanılarak pH değerleri ölçülmüştür. Santrifüjleme işlemleri boyunca Hettich (EBA 21) marka santrifüj kullanılmıştır. Kesikli sistem çalışmaları ise IKA-WERKE marka manyetik çalkalayıcıda ve SHIMADZU markalı hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Kristal Viyole boyar maddesinin maksimum dalga boyu, Uv-spektrofotometre (CHEBIOS) kullanılarak $\lambda_{max}=590\text{ nm}$ 'de absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir.

5.3. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon prosesinin pH'a olan etkilerini belirlemek amacıyla, 50 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki Crystal Violet (CV) çözeltileri için başlangıç pH'ları, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 olarak titrasyon ile ayarlanmıştır. Her bir pH düzeyinde, 0.5 g adsorbent eklenerek, hidroksiapatit için 120 dakika, süresince oda sıcaklığında (25 °C) manyetik karıştırıcıda deneyler yürütülmüştür.

Bu süre zarfında, her bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, hızı ve denge noktasındaki pH bağlamında kapsamlı veri setleri elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler, adsorbatın yüzey özellikleri, pH değişikliklerine yanıtı ve adsorpsiyon kinetiği hakkında detaylı bir analiz sunmaktadır. Ayrıca, her bir adsorbatın optimum pH koşullarının belirlenmesi ve adsorpsiyon performansının iyileştirilmesi amacıyla yapılan süreç optimizasyonları da değerlendirilmiştir. Bu çalışma, adsorpsiyon prosesinin pH bağlamında anlaşılması için önemli bilimsel veriler sağlamıştır.

5.4. Adsorpsiyon Sürecinde Başlangıç Konsantrasyonunun Rolü

10-100 mg/L konsantrasyon aralığındaki 100 mL hacmindeki Crystal Violet (CV) çözeltileri üzerinde yapılan çalışmada, optimal pH koşullarında her bir adsorbent için 0.5 g miktarında adsorbent eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu adsorbentler arasında hidroksiapatit için 120 dakika süresince oda sıcaklığında (25 °C) manyetik karıştırıcıda deneyler yürütülmüştür. Elde edilen veriler, izoterm analizlerle işlenerek adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik ve kinetik özellikleri açısından kapsamlı bir değerlendirme sağlamıştır. Bu bilimsel çalışma, her bir adsorbatın belirli bir konsantrasyon aralığında ve belirli pH seviyelerindeki adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiğini ayrıntılı bir şekilde ortaya koymakta, bu da adsorpsiyon süreçlerinin daha etkili bir şekilde anlaşılmasına ve optimize edilmesine katkıda bulunmuştur.

5.5. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Belirlenen başlangıç pH değerleri ve belirlenen tetraşiyanoquinodimethane (TC) konsantrasyonlarına sahip 100 mL hacmindeki TC çözeltilerine, farklı dozlarda (0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g, 0.6 g, 0.7 g, 0.8 g, 0.9 g ve 1 g) adsorbent ilave edilmiştir. Hidroksiapatit için 120 dakika, süresince oda sıcaklığında (25 °C) manyetik karıştırıcıda yürütülen deneylerle, adsorbent miktarının adsorpsiyon prosesine olan etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Bu süreç boyunca elde edilen bilgiler, farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon kapasitesi, kinetikleri ve dengesi üzerindeki etkilerini değerlendirmek adına kapsamlı bir veri seti sunmuştur. Yapılan bu çalışma, adsorban miktarının adsorpsiyon süreçlerine olan katkısını anlamak ve optimize etmek amacıyla önemli bilimsel veriler sağlamıştır.

5.6. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Belirlenen pH düzeyi ve adsorbent miktarı sabit tutularak, başlangıç CV konsantrasyonu ile farklı temas süreleri (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 180 dk ve 240 dk) için çalışmalar gerçekleştirilmiş ve temas süresinin adsorpsiyon sürecine olan etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu süre zarfında elde edilen kinetik veriler, adsorpsiyon prosesinin zaman içindeki evrimini anlamak ve karakterize etmek adına kullanılmıştır.

Belirlenen koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde, temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi, hızı ve denge noktası üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu çalışma, adsorpsiyon sürecinin dinamiklerini anlamak, optimizasyon potansiyellerini belirlemek ve uygulamalı kinetik verilerle desteklemek adına önemli bilimsel veriler sunmuştur.

5.7. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Belirlenen pH seviyesi ve 0.5 g adsorbent miktarı sabit tutularak, başlangıç CV konsantrasyonu 50 mg/L ve temas süresi (Hidroksiapatit için 120 dakika) boyunca farklı sıcaklık değerleriyle (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) yapılan çalışmalar neticesinde sıcaklığın adsorpsiyon prosesine olan etkisi detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu deneyler sırasında elde edilen veriler, sıcaklığın adsorpsiyon kinetiği, kapasitesi ve termodinamik özellikler üzerindeki etkilerini belirlemek adına kullanılmıştır.

Belirlenen koşullar altında yapılan deneylerle sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisi incelenirken, termodinamik veriler de elde edilmiştir. Bu çalışma, sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon süreci

üzerindeki etkilerini anlamak ve bu değişkenin termodinamik karakteristiklerini belirlemek açısından önemli bilimsel veriler sağlamıştır.

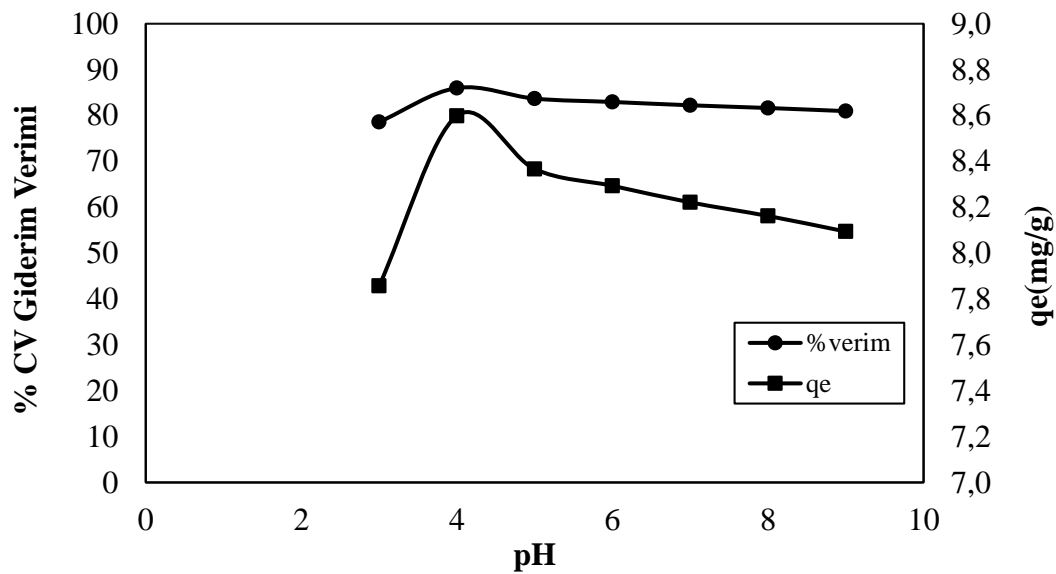
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. pH'nın CV Giderimine Etkisi

Literatürde yapılan çalışmalara göre, Crystal Violet (CV) giderimi üzerinde çözelti pH'nın önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon sürecini belirleyen temel parametrelerden biridir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon miktarını kontrol eden kritik bir faktördür. Adsorpsiyon işlemi, ortamın asidik veya bazik olmasından kaynaklanan H^+ ve OH^- iyonlarının yüzeye güçlü bir şekilde tutunmasından etkilenmektedir. Bu bağlamda, çözeltinin pH değeri, iyonların adsorpsiyonu üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ve adsorblama işlemi sırasında farklı iyonların, çözeltinin pH değerlerine bağlı olarak farklılık gösterdiği bilinmektedir.

Hidroksiapatit kullanılarak gerçekleştirilen Crystal Violet (CV) giderimi deneylerinde ($m=0.5$ g, $C_0=50$ ppm, $T=25$ °C, 300 rpm, ve 120 dk), başlangıçta kristal viyole konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiş ve kullanılan adsorbent miktarı 0.5 g olarak seçilmiştir. Deneylerde pH değerleri 3-9 arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon veriminin belirli bir pH değerine kadar arttığını, ancak daha sonra azaldığını göstermiştir. Yapılan analizler sonucunda optimum giderim veriminin pH 4 olduğu tespit edilmiş ve bu durumda %84,47'lik bir giderim elde edilmiştir.

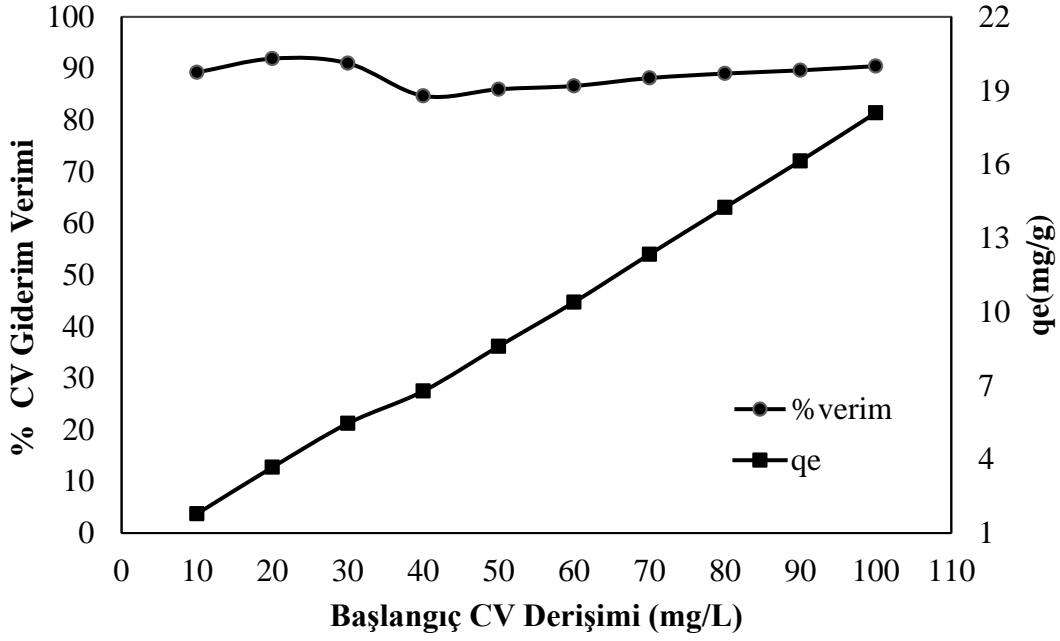
Bu yüksek verim, kristal viyole ile hidroksiapatit arasında güçlü bir elektrostatik çekim sağlanarak yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini yansıtmaktadır. Bu bulgu, Hidroksiapatit'in CV'nin adsorpsiyonunda etkili bir adsorban olarak işlev gördüğünü ve belirli pH koşullarında maksimum etkinliğe ulaştığını göstermektedir.



Şekil 6.1 HAP'in CV gideriminde pH etkisi ($m:0.5$ g, $C_0:50$ ppm, $T:25$ °C, 300 rpm ve 120 dk).

6.2. Çözelti Derişiminin CV Giderimine Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyebilen önemli bir parametre, çözelti derişimidir. Farklı Crystal Violet (CV) derişimlerinde (10-100 mg/L), aynı miktarda adsorbent (0,5 g) kullanılarak CV giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak derişim arttıkça adsorpsiyon kapasitesi (mg/L) artmış, ancak % giderim verimi belirli bir doygunluğa ulaştıktan sonra azalarak adsorpsiyon etkinliği azalmıştır. En yüksek adsorpsiyon giderim verimi 50 mg/L başlangıç derişiminde %84,47 olarak belirlenmiştir. Başlangıç derişimi arttıkça birim adsorbent başına adsorbe edilen kristal viyole miktarı artmış, ancak giderim verimi azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum, yüksek derişimlerde adsorbentlerin doygunluğa ulaştığını göstermektedir.



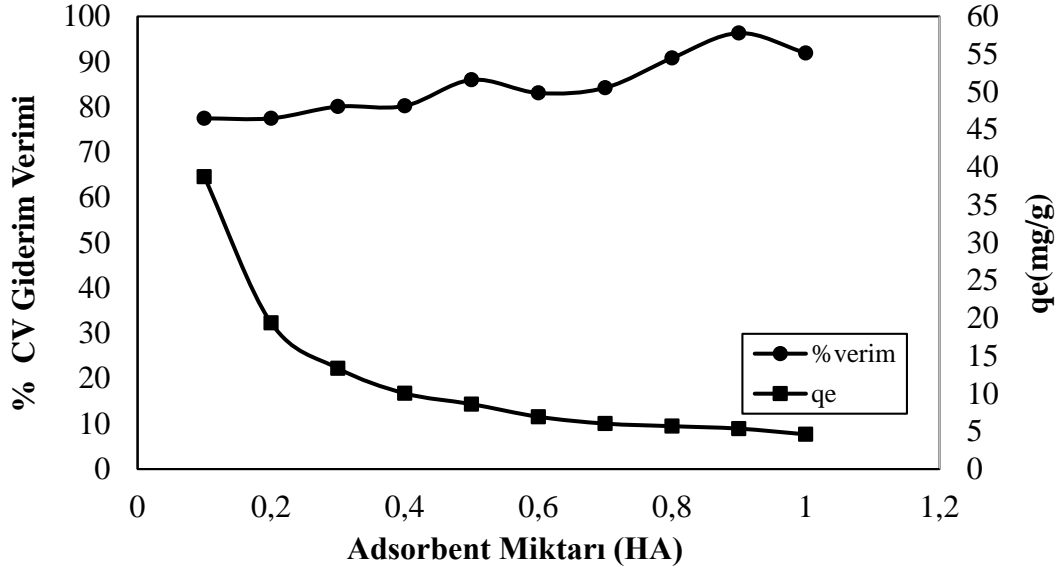
Şekil 6.2 HAp'ın CV gideriminde çözelti derişimin etkisi (m:0.5 g, pH:4, T:25 °C, 300 rpm ve 120 dk).

6.3. Adsorbent Miktarının CV Giderimine Etkisi

Bu aşamada, farklı hidroksiapatit dozajlarının kristal viyole giderim verimleri üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu çerçevede, 0.1 g'dan başlayarak artan dozajlarla (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 ve 1 g) hidroksiapatit kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler, optimum pH değeri olan 4'te ve başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre, kristal viyole için giderim verimleri, hidroksiapatit dozajının artmasıyla orantılı olarak artış göstermiştir (Şekil 4.6).

Gözlemlenen bu artışlar, en yüksek giderim veriminin 0.5 g hidroksiapatit dozajında elde edildiğini göstermiştir. Adsorbent dozaj değeri arttıkça CV giderim verimindeki artışlar dikkat çekicidir. Bu yüksek giderim veriminin temel sebeplerinden biri, hidroksiapatit yüzey alanının artışıyla ilgilidir. Düşük hidroksiapatit konsantrasyonlarında giderim düşükken, yüksek hidroksiapatit konsantrasyonlarında giderim yüksektir.

Yüksek konsantrasyonlarda hidroksiapatit, daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğu için kristal viyole ile etkileşime girebilecek daha fazla reaktif alan anlamına gelir. Özellikle, CV giderimi için 0.5 g hidroksiapatit dozaj miktarında en yüksek giderim verimi elde edilmiş olup bu değer %84,47 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hidroksiapatit dozajının giderim verimi üzerindeki kritik rolünü vurgulayarak adsorpsiyon mekanizmalarını anlamamıza önemli bir katkı sağlamıştır.



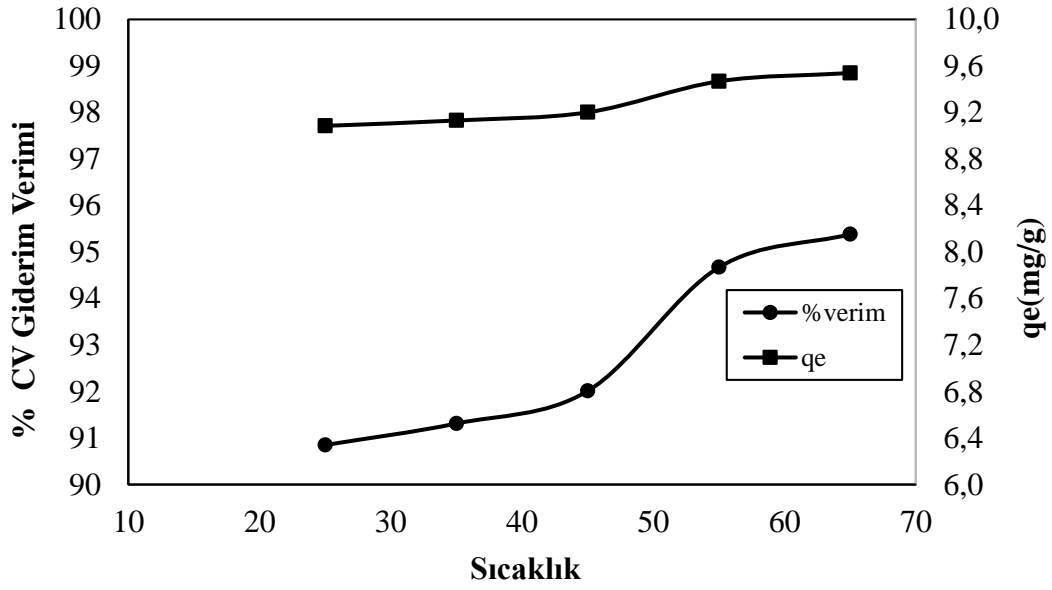
Şekil 6.3 HAP'in CV gideriminde adsorbent miktarı etkisi (pH:4 C₀:50 ppm, T:25 °C, 300 rpm ve 120 dk).

6.4. Sıcaklığın CV Giderimine Etkisi

Bu çalışma, adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki sıcaklık etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyle, C₀= 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip boyar madde kullanılarak, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C ve 65°C sıcaklıklarında adsorpsiyon prosesi incelenmiştir. Deneyle kullanılan 0,5 g adsorbent, boyar madde ile karıştırılarak 300 rpm'de özenle homojenleştirilmiştir.

Karıştırma işleminden sonra her bir numune, 10 dakika süreyle 3000 rpm karıştırma hızında santrifüje tabi tutulmuş ve elde edilen sıvılar spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler, sıcaklık değişimine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin termodinamik özellikleri ile değerlendirilmiştir.

Genel olarak, elde edilen bulgulara göre, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu durumlarda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı, ekzotermik durumlarda ise sıcaklığın artmasıyla verimin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu termodinamik incelenme, adsorpsiyon proseslerinin sıcaklık koşullarına göre nasıl tepki verdiğini anlamak ve optimize etmek için önemli bilgiler sunmaktadır.

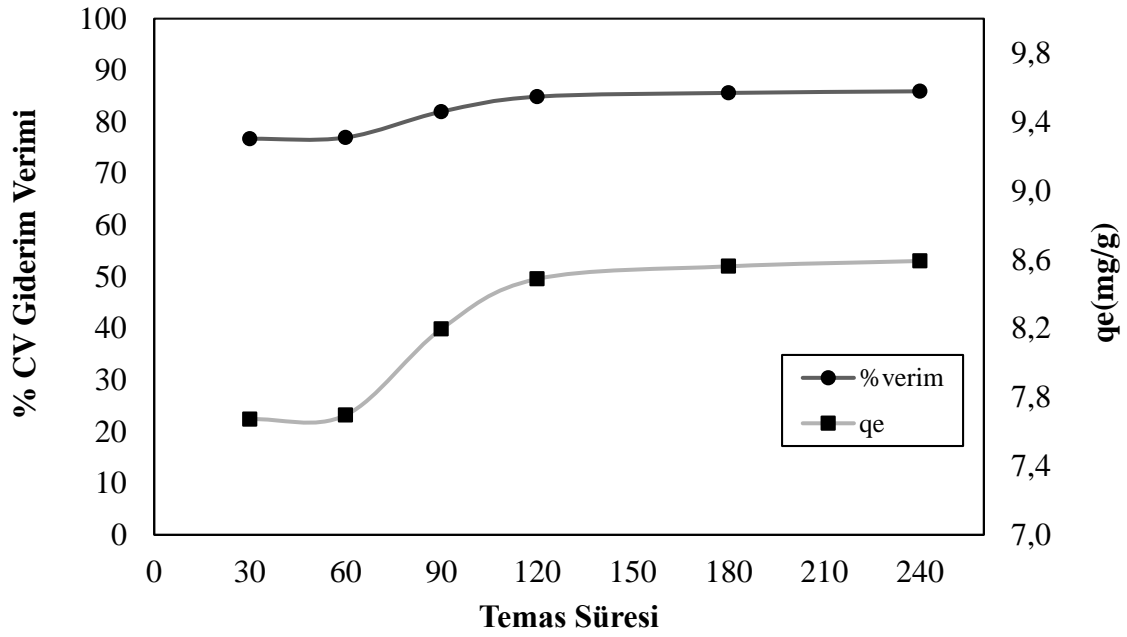


Şekil 6.4 HAp'in CV gideriminde sıcaklık etkisi (m:0.5 g, pH:4 C₀:50 ppm, 300 rpm ve 120 dk).

6.5. Temas Sürenin CV Giderimine Etkisi

Adsorpsiyon işlemi, giderilmesi gereken unsurların etkin ve mümkün olan en kısa sürede uzaklaştırılması amacını taşımaktadır. Bu çalışmada, adsorpsiyon süresinin tetrasiklin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, süre 0 ile 240 dakika arasında değiştirilerek incelenmiştir. Bu bağlamda, belirli bir derişimde zamanla değişmeyen süre, adsorpsiyon denge süresi olarak tanımlanmıştır.

Çalkalanma süresinin artmasıyla birlikte, adsorbat ve adsorban moleküllerinin çarpışma süresindeki artış nedeniyle adsorpsiyon miktarında bir artış gözlemlenmiş ve belirli bir noktadan sonra denge durumuna ulaşılmıştır. Adsorpsiyon süre ilişkisinde, Hidroksiapatit üzerinde yapılan denemelerde, 120 dakika adsorpsiyon süresi içinde, çözültide bulunan CV iyonlarının adsorbent ile önemli ölçüde etkileşime girdiği ve bu süre sonrasında adsorplanan madde miktarında önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 6.5 HAP'in CV gideriminde zamanın etkisi (m:0.5 g, pH:4, C₀:50 ppm, T:25 °C, 300 rpm).

6.6. CV Adsorpsiyonunda Hidroksiapatit'in İzoterm Analizleri

Bu çalışmada, adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, D-R (Dubinin-Radushkevich) ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Tüm izoterm model parametreleri, Microsoft Excel programı kullanılarak elde edilen grafikler ve regresyon analizleri aracılığıyla hesaplanmıştır. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.8'de CV Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izotermi ile ilgili parametreler sunulmuştur.

Çizelge 6.1 TC Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreler

Langmuir Model			Freunlich İzotermi			
Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _F (L/g)	n(g/L)	R ²	
57,47	0,0329	0,9412	1,978	1,1616	0,9084	
D-R Model				Temkin Model		
Q _{DR} (mol/g)	E (kJ/mol)	K _{DR} (mol ² /j ²)	R ²	B _T (jg/molmg)	K _T (L/mg)	R ²
12,03	790	8x10 ⁻⁷	0,8297	5,8216	1,0479	0,7434

Adsorpsiyon dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanıldı. Bu modeller arasından en uygun olanı belirlemek ve adsorbentın yüzey özellikleri ile CV (Crystal Violet) maddesi arasındaki ilişkiyi araştırmak hedeflendi. Bu amaçla, adsorpsiyon denge verileri için lineerleştirilmiş izoterm eşitlikleri kullanıldı.

İzoterm modellerine ait regresyon katsayıları (R²) incelendiğinde, hidroksiapatit için Langmuir izoterm modeline en uygun uyum sağlandı. Langmuir izoterminde, yüzeye adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonun tamamen homojen olmadığı ancak örtülmelerin yer yer olduğu,

yüzeydeki adsorpsiyon enerjisinin her noktada eşit olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşimin olmadığı anlaşıldı.

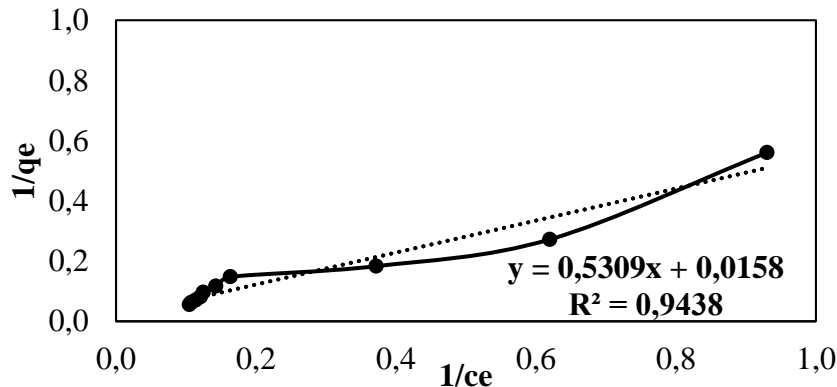
Langmuir izoterm modeline göre, yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplandığından, adsorpsiyonun homojen olmadığı ve yüzeyin tamamen örtülmediği, ancak yer yer örtülmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu modelde yüzeyin her noktasında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşim olmadığı belirlenmiştir. Belirtilen Q_{max} değeri, tek tabakalı adsorbent kapasitesini temsil eder ve 57,47 mg/g değeri, adsorbent maksimum adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu gösterir. Bu sonuçlar, Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon sürecini iyi bir şekilde açıkladığını ve hidroksiapatitin adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde yüksek olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm eşitliğindeki $1/n$ terimi, adsorpsiyonun yoğunluğu ile yüzey heterojenliğinin bir ölçüsü olarak işlev görür. Bu terim, 0'a yaklaştıkça yüzey heterojenliğinin arttığını gösterir. Özellikle, $1/n$ değerinin 1'in üzerinde olması, yani n 'in 1'den küçük olması durumunda, adsorpsiyon sürecinin kimyasal bir karaktere sahip olduğunu ifade eder. Freundlich izoterm modelinin bu parametresi, adsorpsiyonun heterojen doğasını değerlendirmek ve yüzeydeki etkileşimlerin yoğunluğunu belirlemek açısından önemlidir. $1/n$ değerinin kimyasal adsorpsiyonun bir göstergesi olması, adsorbantın yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak için bu modelin etkili bir araç olduğunu gösterir.

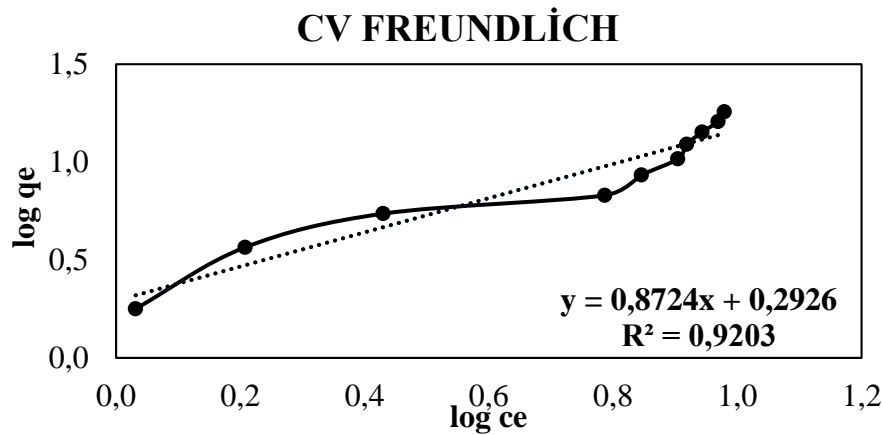
Dubin-Radushkevich (D-R) izotermine göre, adsorpsiyon enerjisi (E) değeri, adsorpsiyonun tipi hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu bağlamda, $8 < E < 16$ aralığında bir E değeri, iyon değişiminin etkili olduğunu, E değerinin 8'den küçük olduğunu varsayarsak fiziksel değişimin hakim olduğunu ve E değerinin 16'dan büyük olduğu durumda kimyasal değişimin görüldüğünü ifade eder. Örneğin, belirlenen E değerinin 790 kJ/mol olması, kimyasal etkileşimlerin yoğun olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin kimyasal bir karaktere sahip olduğunu gösterir. Bu durum, adsorbant ile adsorbat arasında kuvvetli kimyasal bağların oluştuğunu ve adsorpsiyonun kimyasal bir temele dayandığını düşündürmektedir. D-R izotermi ve E değeri, adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak ve adsorpsiyon süreçlerini karakterize etmek için kullanılan önemli araçlardır. Bu bilgiler, adsorbant ve adsorbat arasındaki etkileşimleri değerlendirerek malzemelerin adsorpsiyon özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar.

Temkin izotermine göre elde edilen R^2 değeri, adsorbent yüzey tabakası üzerindeki bütün modellerin, adsorpsiyon ısısının ve dolayısıyla adsorbat-adsorbent etkileşimlerinin etkilediği alanda lineer olarak azalacağını açıklamaktadır. Bu durum, Temkin izoterm modelinin, adsorbatlar için adsorbentlerin potansiyel yönünü değerlendirmekte ve adsorpsiyon ısısındaki düşüşün lojistik bir azalmadan ziyade lineer bir azalma eğiliminde olduğunu varsayan bir model olduğunu göstermektedir. Temkin izotermi, adsorpsiyon süreçlerini anlamak ve adsorbat-adsorbent etkileşimlerini değerlendirmek için kullanılan bir modeldir. Bu model, adsorbatların adsorbent üzerindeki uygunluk veya kullanılabilirlik yönünü, adsorpsiyon ısısındaki düşüşün lojistik olmaktan ziyade lineer bir azalma eğiliminde olduğu şeklinde tanımlar. Bu bilgiler, adsorpsiyonun termodinamik özellikleri hakkında daha derin bir anlayış sağlamak için kullanılabilir.

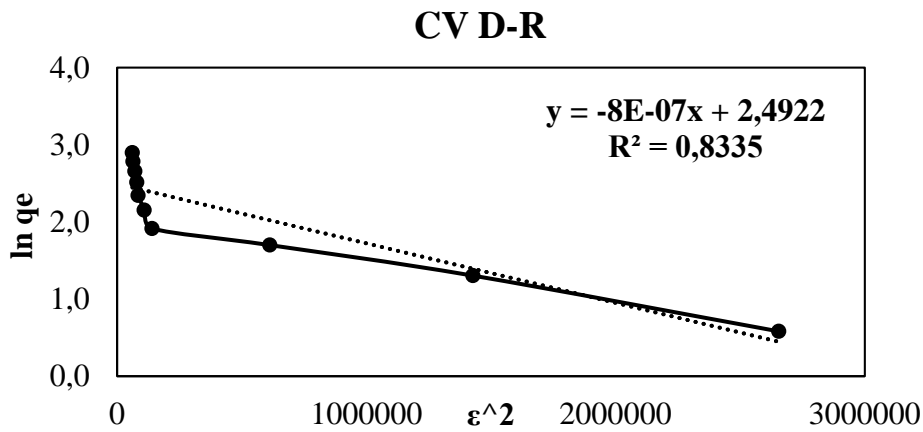
LANGMUIR



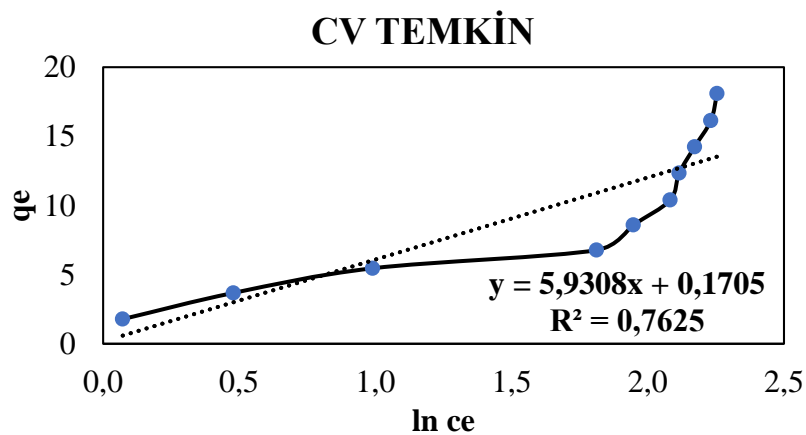
Şekil 6.6 HAp'in CV gideriminin Langmuir adsorpsiyon izotermi (m:0.5 g, pH:4 C₀:50 ppm, T:25 °C, 300 rpm ve 120 dk).



Şekil 6.7 HAp'in CV gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi (m:0.5 g, pH:4 C₀:50 ppm, T:25 °C, 300 rpm ve 120 dk).



Şekil 6.7 HAp'in CV gideriminin D-R adsorpsiyon izotermi (m:0.5 g, pH:4 C₀:50 ppm, T:25 °C, 300 rpm ve 120 dk).



Şekil 6.9 HAp'in CV gideriminin Temkin adsorpsiyon izotermi (m:0.5 g, pH:4 C₀:50 ppm, T:25 °C, 300 rpm ve 120 dk).

6.7. Kristal Viyole Adsorpsiyonun Kinetik Değerleri

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorpsiyon işleminin tamamlanması için gerekli temas süresini belirleyen adsorpsiyon hızı tanımlanabilmektedir. HAp, adsorbenti ile kristal viyole adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir.

Kristal viyole için adsorpsiyon kinetiği grafikleri 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve adsorbent miktarında farklı temas süreleri esas alınarak yapılmıştır. Kinetik modellerin hesaplamaları çizelge 6.2' de verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

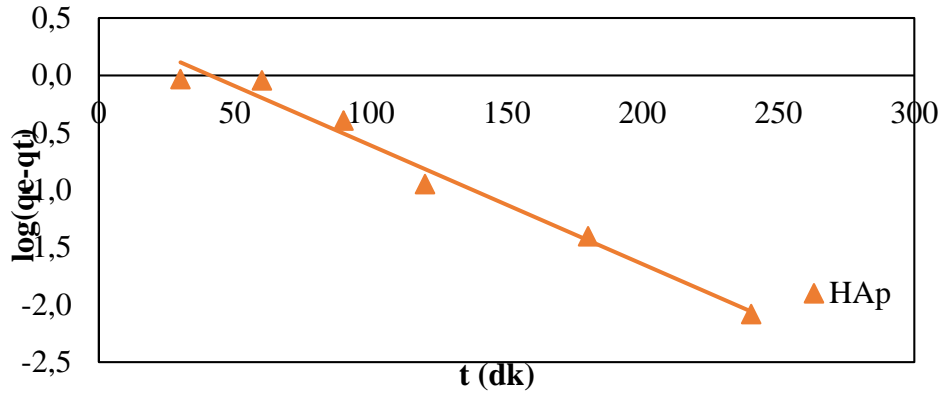
Çizelge 6.2 Kinetik model denklemleri

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_{1,ad}}{2,303} \right) \cdot t$
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	$t/q_t = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Partikül İçi Difüzyon Modeli	$q_t = k_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$

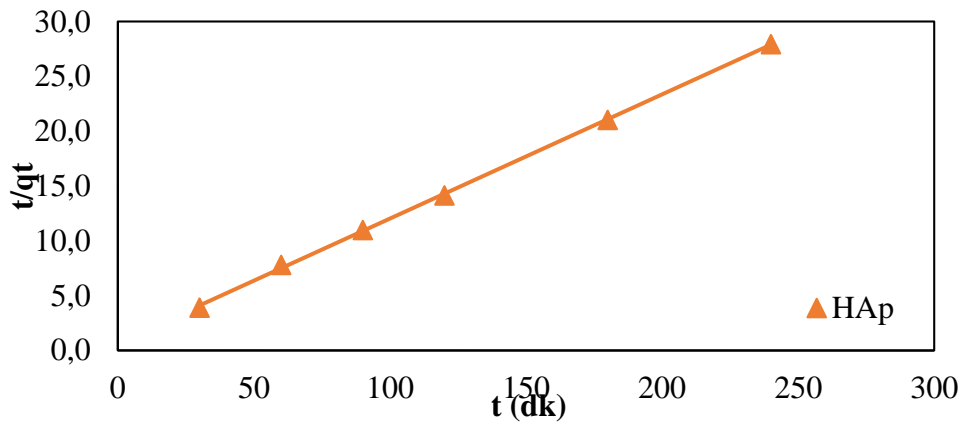
Bu çalışma, HAp (Hidroksiapatit), kullanılarak kristal viyole boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğini incelemiştir. Deneyler, 0,5 g/L adsorbent miktarında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiş ve 30, 60, 90, 120, 180 ve 240 dakika süreleri boyunca adsorplama kapasiteleri ölçülmüştür. Elde edilen verilere dayanarak çeşitli kinetik modeller oluşturulmuştur.

HAp adsorbenti ile yapılan çalışmada, yalancı birinci derece kinetik modelde $R^2= 0,97$, yalancı ikinci derece kinetik modelde $R^2= 0,99$ ve partikül içi difüzyon modelinde $R^2=0,85$ değerinde korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, HAp adsorbenti için en iyi uyumun yalancı ikinci derece kinetik modelle sağlandığı görülmüştür.

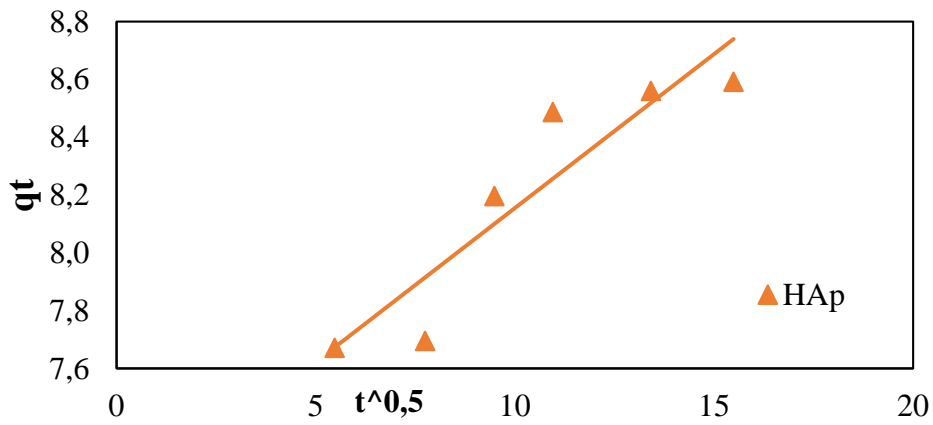
Sonuç olarak, HAp, yapılan çalışmalar, kristal viyole boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde yalancı ikinci derece kinetik modelin en uygun model olduğunu göstermektedir



Şekil 6.10 Kristal Viyole adsorsiyonun Yalancı birinci dereceden kinetiği



Şekil 6.11 Kristal Viyole adsorsiyonun Yalancı ikinci dereceden kinetiği



Şekil 6.12 Kristal Viyole adsorsiyonun Partikül içi difüzyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, genellikle kademeli bir süreci içermektedir. İlk kademede, çözeltide bulunan boyar madde iyonları, adsorbent yüzeyinde bir film tabakası oluşturacak şekilde difüzyona uğrarlar. Bu aşama, çoğunlukla homojen karışım şartlarının sağlandığı düşünüldüğünden, yalancı birinci dereceden kinetik denklemle ifade edilir ve genellikle göz ardı edilir.

Ardından, film tabakasına ulaşan boyar madde, bu bölgedeki stagner bölgeden geçerek adsorbent gözenek boşluklarına hareket eder. Bu ikinci aşama, adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler ve bu süreci temsil etmek için yalancı ikinci dereceden kinetik bir denklem kullanılır. Bu aşama, genellikle adsorpsiyon çalışmalarında hızı belirleyen adımdır.

Son aşama, partikül içi difüzyondur. Bu adım genellikle hızlı olduğundan göz ardı edilebilir. Ancak, akışkan hareket ettirildiğinde, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve bu da adsorpsiyon hızının artmasına neden olur. Yeterli karıştırma hızı sağlandığında yüzey tabakası azalır, adsorpsiyon süreci basitleşir ve bu nedenle 1. aşama hız belirleyici olmaktan çıkar.

Yapılan çalışma sonuçlarına göre, karıştırma hızının yeterli olduğu durumda hız belirleyici basamak, yalancı ikinci dereceden kinetik denklemdir.

Çizelge 6.2 Kristal viyole boyar maddesinin adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

Kinetik Eşitlikleri		Kristal viyole	
Yalancı birinci derece kinetik model		Deneysel	
HAp	K1	0,0237	
	qe	2,657	8,60
	R ²	0,9772	
Yalancı ikinci derece kinetik model			
HAp	K2	0,0180	
	qe	8,84	8,60
	R ²	0,9996	
Partikül içi difüzyon modeli			
HAp	Ki	0,1065	
	C	7,0899	8,60
	R ²	0,8507	

6.8 Kristal Viyole Adsorpsiyonun Termodinamik Değerleri

Entalpi, bir sistemdeki iç enerji ile basınç ve hacim işlemlerini temsil eder. Adsorpsiyonda, ΔH değeri adsorbatın adsorbant yüzeyine adsorbe olması sırasında alınan veya verilen ısıyı ifade eder. Negatif ΔH değerleri genellikle adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu gösterir, yani adsorpsiyon sırasında enerji salınır.

Entropi, bir sistemin düzensizlik veya rastgelelik derecesini temsil eder. Adsorpsiyonda, ΔS değeri adsorpsiyon süreci sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin artışı veya azalışını gösterir. Pozitif ΔS değerleri genellikle adsorpsiyon işlemi sırasında düzensizliğin arttığını, negatif ΔS değerleri ise düzensizliğin azaldığını gösterir.

Gibbs serbest enerjisi, bir sistemin energetik durumunu ve bir reaksiyonun spontanlığını belirler. Adsorpsiyonda, ΔG değeri, ΔH ve ΔS ile ilişkilidir ve şu denklemle ifade edilir: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Negatif ΔG değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Bu durum genellikle tercih edilen bir adsorpsiyon sürecini ifade eder.

Çizelge 6.3 Termodinamik parametre değerleri.

Adsorbent	Sıcaklık (°C)	ΔG^0 (j/mol)	ΔH^0 (j/mol)	ΔS^0 (j/mol)
HAp	25	-199,25	436,84	18,09
	35	-1903,56		
	45	-2207,78		
	55	-3460,03		
	65	-3989,16		

7.SONUÇLAR

Bu çalışmada, sulu çözeltilerde bulunan kristal viyole boyar maddesinin giderimi için hidroksiapatit adsorbenti kullanıldı. Hidroksiapatitin kristal viyole boyar maddeleri üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi ölçüldü. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

Adsorbentin adsorpsiyon etkisi üzerine yapılan çalışmada, 0,5 g/L hidroksiapatit adsorbenti kullanılarak kristal viyole adsorpsiyonunda $q_e=8,60$ mg/g değerinde %86'lık bir boya giderimi elde edildi.

Adsorplayıcı madde miktarı ve adsorbentin miktarı belirlendikten sonra optimum temas süresi belirlendi. 0,5 g/L hidroksiapatit miktarı için kristal viyole gideriminde 120. dakikada $q_e=8,49$ mg/g ile %84,87'lik bir giderim verimi elde edildi.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, 50 mg/L boyar madde konsantrasyonunda $q_e=8,60$ mg/g iken, 70 mg/L boyar madde konsantrasyonunda $q_e=12,34$ mg/g olarak tespit edildi. Giderim verimleri sırasıyla %85,98 ve %88,16 olarak bulundu.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonları arttıkça verim arttı ve adsorplanan madde miktarı arttı.

Boyar madde giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmasında, 2, 3, 5, 7 ve 9 pH değerlerinde verim incelendi. Hidroksiapatit ile kristal viyole gideriminde pH 4 için $q_e=8,60$ mg/g, pH 5 için $q_e=8,37$ mg/g kapasite belirlendi ve giderim verimleri sırasıyla %85,98 ve %83,67 olarak elde edildi.

Optimum parametreler üzerine yapılan çalışmada optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlendi. 0,5 g/L hidroksiapatit miktarında kristal viyole gideriminde 25 °C için $q_e=8,60$ mg/g olarak bulundu ve %85,98'lik bir giderim elde edildi.

Yürütülen sıcaklık çalışmalarında tüm sistemlerde sıcaklık artışıyla adsorplanan madde miktarının arttığı gözlemlendi. Bu durum, adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğunu göstermektedir.

Termodinamik çalışmalar neticesinde ΔH^0 ve ΔS^0 pozitif, ΔG^0 negatif değerlerde bulundu. ΔH^0 'nin pozitif olması, reaksiyonun endotermik ve kimyasal adsorpsiyon olabileceğini gösterirken, ΔG^0 'nin negatif değerleri reaksiyonun kendiliğinden yürüdüğünü ifade etti.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi üzerine yapıldı. Hidroksiapatit ile kristal viyole gideriminde en yüksek verim %94,12 ile Langmuir izotermine elde edildi.

Kinetik açıdan incelendiğinde, kristal viyole boyar maddesinin sulu çözeltisinden hidroksiapatit ile adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluk tespit edildi ve verim değerleri %99,9 olarak bulundu.

Sonuç olarak, hidroksiapatitin kristal viyole boyar maddesinin gideriminde etkili bir adsorban olduğu görülmüştür.

8. KAYNAKLAR

- Smith, J. et al. (2020). "Industrial Wastewater Pollution: A Comprehensive Review." *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 17809-17825.
- Jones, A. ve Brown, B. (2018). "Textile Industry Effluents and Their Impact on Water Quality: A Case Study." *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 22(4), 567-581.
- Wang, C. ve Liu, D. (2019). "Analysis of Dyeing Wastewater Characteristics and Treatment Methods in the Leather Industry." *Water Research*, 35(8), 1123-1132.
- United Nations Environment Programme (UNEP). (2005). "Water Quality for Ecosystem and Human Health." Çevrimiçi Kaynak
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse." McGraw-Hill Education.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2002). "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse." McGraw-Hill Education.
- World Health Organization (WHO). (2017). "Guidelines for Drinking-Water Quality." Çevrimiçi Kaynak
- APHA, AWWA, & WEF. (2017). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." American Public Health Association.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse." McGraw-Hill Education.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2002). "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse." McGraw-Hill Education.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). "Chemistry for Environmental Engineering and Science." McGraw-Hill Education.
- EPA (Environmental Protection Agency). (2004). "Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems." Çevrimiçi Kaynak
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2005). "MWH's Water Treatment: Principles and Design." John Wiley & Sons.
- Klavons, J. A., & Brubaker, G. R. (1999). "Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization." CRC Press.
- Grady Jr, C. P. L., Daigger, G. T., & Lim, H. C. (1999). "Biological Wastewater Treatment." CRC Press.
- Renner, R. (2000). "Biological Treatment Systems." CRC Press.
- Spiegler, K. S., & Yarar, B. (2002). "Wastewater Reclamation and Reuse." CRC Press.
- Drioli, E., Ali, A., Macedonio, F., & Goswami, Y. (2016). "Membrane-Based Technologies for Sustainable Water Reuse and Desalination." Elsevier.
- Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., & Saleh, T. A. (2015). "Heavy Metals Removal by Nanomaterials." *Environmental Chemistry Letters*, 13(4), 405-418.
- Zollinger, H. (2003). "Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments." Wiley-VCH.
- (Hunger, K. (2003). "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications." Wiley-VCH.
- Kaynak: Clark, M. (2016). "Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of Dyes." Woodhead Publishing.
- Chen, G. (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment." *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill.
- Metcalf, L., & Eddy, H. P. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill.
- Sulaymon, I. M., & Johnson, A. (2017). *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Springer.
- Mara, D. D., Horan, N. J., & Armitage, N. (2001). *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Academic Press.
- Metcalf, L., & Eddy, H. P. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill.
- Kadlec, R. H., & Knight, R. L. (1996). *Treatment Wetlands*. CRC Press.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill.
- Bolton, J. R., Linden, K. G., & Sharp, R. L. (2001). On the use of ultraviolet light for the inactivation of pathogenic microorganisms in water: *The Journal of Environmental Engineering and Science*. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(5), 283-292.
- Ruthven, D. M. (1984). *Adsorption*. John Wiley & Sons.
- Bozkan H (2012). Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 56, Konya.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica URSS*, 12, 217-222.
- Mildan, E., (2015). Poli(M-Aminobenzoik Asit) polimeri ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). 92s, Sakarya.
- Şahan, A., (2007). Farmasötik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde antibiyotik gideriminin incelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). 90s, Adana.
- Duman, O., (2012). Doğal nano killer ile atık sulardan Zn⁺² Ve Pb⁺² ağır metallerinin giderilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). 72s, Konya.
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Amsterdam: Elsevier
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P. ve Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. Elsevier.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2014). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*. Academic Press.
- Jaeger, F., & Erdös, P. (1940). Über den Zusammenhang zwischen Adsorptions- und Diffusion-Vorgängen. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 46(7-8), 498-508.
- Tok, S., (2009), Doğal zeolit ile bakır adsorpsiyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi). 72s, İstanbul.
- Türkyılmaz, H., (2011). Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). 100s, Isparta.

Yaşar Eynur, S., (2016). XAD-7 reçinesi üzerindeki kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). 112s, İstanbul.

Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica USSR*, 12, 327-356.

Çeçen, F., & Aktaş, Z. (2011). Adsorption kinetics of BTEX on modified diatomite. *Desalination*, 276(1-3), 103-111.

Gupta, V. K., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Adsorption kinetics for the removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using agricultural waste. *Bioresource Technology*, 98(1), 232-235.

Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der Sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4), 1-39. doi:10.1002/ange.18980313102

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115-124. doi:10.1016/S0923-0467(98)00076-1

Lin, S. H., & Wang, P. F. (2008). Removal of Congo Red from aqueous solution by adsorption onto manganese dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 276-285. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.022

Gupta, V. K., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Adsorption kinetics for the removal of a basic dye: A pseudo-second order kinetic model fitting. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 166-173. doi:10.1016/j.cej.2011.05.048

Kajjumba, G. W., et al. (2018). Study of Phosphate Adsorption on Granular Ferric Hydroxide (GFH) and GFH-Cl Hybrid Adsorbent Materials. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(10), 305. doi:10.1007/s11270-018-3965-3

Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2017). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw Hill.

Gündüz, F., Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.

Kristal viyole

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228>

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK546699/>

<https://microbeonline.com/crystal-violet-stain-principle-procedure-uses-interpretation/>

**DİFLUKORTOLON VALERAT VE İZOKONAZOL NİTRAT MOLEKÜLLERİNİ İÇEREN
FARMASÖTİK POMAD ÜRÜNLERİNDE YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI
KROMOTOGRAFİSİ (HPLC) İLE MİKTAR TAYİNİ ANALİZ YÖNTEMİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF THE ANALYSIS METHOD FOR QUANTITATION OF
PHARMACEUTICAL POMADE PREPARATIONS CONTAINING DIFLUCORTOLONE
VALERATE AND ISOCONAZOLE NITRATE MOLECULES BY HIGH PERFORMANCE
LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC).**

Çilem IŞIK

*Kimya Mühendisi, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Sivas,
Türkiye.*

Mehtap ERŞAN

Prof.Dr. Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Sivas, Türkiye.

ÖZET

Bu tez kapsamında, Streptococcus, Staphylococcus aureus ve Corynebacterium minutissimum gibi, gram-pozitif bakterilerin oluşturduğu derideki mantar tedavisinde kullanılan Diflukortolon Valerat, ve İzokonazol Nitrat etken maddelerini içeren farmasötik preparatın analizi için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı ile yöntem geliştirme ve metot validasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analiz yönteminde, sabit faz olarak, ACE C18 100x4.6 mm, 3 µm kolon tercih edilmiş olup, hareketli faz olarak tercih edilen Asetonitril: Metanol: Tampon (40:42:18) gradient sistemi ile 1.0 mL/dk akış hızında metot optimize edilmiştir. Ultraviyole dedektörde 235 nm dalga boyunda gerçekleştirilen çalışmada Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat alıkonma zamanları sırasıyla 4.0 dk, 7.0 dk'dır. Geliştirilen yöntemler ICH Q2(R1) analitik yöntem validasyon parametreleri baz alınarak gerçekleştirilmiş olup, Spesifiklik, çalışma aralığı, doğrusallık, doğruluk, kesinlik, tekrarlanabilirlik, sağlamlık, çözelti stabilitesi, sistem uygunluk parametreleri esas alınmıştır. Doğrusallık aralıkları %25 ile %150 arasında bakılmış olup Diflukortolon Valerat 0,005 mg/mL – 0,03 mg/mL, İzokonazol Nitrat için 0,05 mg/mL – 0,3 mg/mL, olarak raporlandırılmıştır. Cihazda oluşabilecek küçük çaptaki kolon sıcaklığı değişimi ve akış hızı değişiminin yöntemi etkilemediği güvenilirlik çalışması ile kontrol edilmiştir. Yapılan çalışmalarda numune ve standart çözeltisinin 30 saat boyunca stabil olduğu gözlemlenmiştir. Geliştirilen yöntemin validasyon çalışmaları sonuçları neticesinde, doğru, kesin, özgün, duyarlı, tutarlı ve sağlam olduğu ispatlanmıştır. Valide edilen yöntem ile piyasadan temin edilen, her iki etken maddeyi içeren farmasötik preparat analiz edilmiş ve birim dozda olması gereken etken madde miktarının güvenilirliği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: HPLC, Diflukortolon Valerat, İzokonazol Nitrat, Metot Validasyonu

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, method development and method validation studies were carried out with a high-performance liquid chromatography (HPLC) device for the analysis of pharmaceutical preparations containing the active ingredients Diflucortolone Valerate and Isoconazole Nitrate, which are used in the treatment of skin fungi caused by gram-positive bacteria such as Streptococcus, Staphylococcus aureus and Corynebacterium minutissimum has been carried out. In the analysis method, ACE C18 100x4.6 mm, 3 µm column was preferred as the stationary phase, and the method was optimized at a flow rate of 1.0 mL/min with the Acetonitrile: Methanol: Buffer (40: 42: 18) gradient system, which was preferred as the mobile phase. In the study carried out in an ultraviolet detector at a wavelength of 235 nm, the retention times of Diflucortolone Valerate and Isoconazole Nitrate were 4.0 min and 7.0 min, respectively. The developed methods were based on ICH Q2(R1) analytical method

validation parameters. Specificity, working range, linearity, accuracy, precision, repeatability, robustness, solution stability and system suitability parameters were taken as basis. Linearity ranges were examined between 25% and 150% and were reported as 0.005 mg/mL – 0.03 mg/mL for Diflucortolone Valerate and 0.05 mg/mL – 0.3 mg/mL for Isoconazole Nitrate. Small column temperature changes that may occur in the device and it has been checked by reliability study that the flow rate change does not affect the method. In the studies conducted, it was observed that the sample and standard solution were stable for 30 hours. As a result of the validation studies, the developed method has been proven to be accurate, precise, specific, sensitive, consistent and robust. With the validated method, the pharmaceutical preparation containing both active ingredients, obtained from the market, was analyzed and the reliability of the amount of active ingredient required in the unit dose was proven.

Keywords: HPLC, Diflucortolone Valerate, Isoconazole Nitrate, Method Validation

GİRİŞ

Diflukortolon valerat (DİF), inflamatuvar cilt hastalıklarının tedavisinde kullanılan bir kortikosteroiddir. İzokonazol nitrat (İZO), kandida türleri ve dermatofitleri içeren geniş spektrumlu bir antifungal ajandır. DİF + İZO kombinasyonu genellikle bakteri ve/veya mantarların bulaştığı cilt hastalıklarında kullanılır. (1,2)

Dünya ilaç pazarında İzokonazol nitrat ve Diflukortolon valerat kombinasyonu içeren birçok krem preparatlarının bu tedavide kullanıldığını saptanmıştır.

Tez çalışmasının temel amacı ve başlığı, bahsedilen krem preparatlarında bir arada bulunan Diflukortolon valerat (DiF) ve İzokonazol nitratın (İZO) eş zamanlı tayini için hızlı, kolay ve hassas analitik yöntemler geliştirmektir. Sadece Türkiye'de değil, uluslararası birçok ilaç pazarında DiF + İZO kombinasyonunu içeren çok sayıda preparatın olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle geliştirilen yöntemlerin farmasötik analizlerde geniş bir uygulama alanı olacaktır.

Krem formülasyonlarıyla çalışmak birçok zorluğu beraberinde getirmektedir. Çalışmanın hedefi, önerilen analiz yöntemleri İzokonazol nitrat ve Diflukortolon valeratın bir arada içerdiği farmasötik kremlerde, faktörlerde herhangi bir ayırma işlemine tabi tutulmadan aynı anda miktar tayinlerinin yapılmasına yardımcı olacaktır. Bu şekilde analiz süreci daha hızlı, daha kolay ve daha hassas hale getirilebilir.

Bu çalışma kapsamında ikili karışım halinde bulunan İzokonazol nitrat ve Diflukortolon valeratın yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile aynı anda analizi için kromatografik koşullar optimize edilerek, farmasötik preparattan analizine olanak sağlayan HPLC yöntemi geliştirilecektir. Geliştirilen analiz yöntemi, rutin analiz için uygunluk ve güvenilirliğinin kanıtlanması amacıyla valide edilecektir. Bu tez çalışması çerçevesinde, geliştirilen ve valide edilen yöntemin farmasötik preparata da uygulanabilirliği test edilecektir.

YÖNTEM

HPLC Analiz Metodunun Geliştirilmesi

Metodun Yapılışı ve Kromatografik Koşulların Belirlenmesi

HPLC yöntemin üstün parametrelerin tespit edilmesi amacıyla, dalga boyu belirlenmesi, sabit faz belirlenmesi, hareketli faz bileşiminde yer alan organik çözücü ve kullanılacak tampon çözelti miktarının/içerdiği tuz miktarının/ pH'nın tespit edilmesi, akış hızının, enjeksiyon hacminin ve son olarak uygulanacak gradient sisteminin tespit edilmesi, çalışmaları belirlenmiştir. Her iki etken madde için ortak bir dalga boyunda çalışmanın yapılması amacıyla optimizasyon çalışması da gerçekleştirilmiştir. HPLC analizlerinde sıklıkla tercih edilmesi ve analitlerin polarite (LogP) farklılıkları göz önüne alınarak, kolon (marka/özellik: ACE C18 100 x 4.6 mm, 3µm) olarak belirlenmiştir.

Analiz oda sıcaklığında (22-25°C) gerçekleştirilmiş olup, hareketli faz olarak, amonyum asetat çözeltisi: Metanol: Asetonitril oranları belirlenerek tercih edilmiştir. Akış hızı 1.0 mL/dk olarak belirlenmiş olup, toplam analiz süresi 10 dk tespit edilmiştir.

Bütün analizlerin gerçekleştirilmesi sonrası, kolon temiz bırakıldığından emin olunduktan sonra çalışma sonlandırılmıştır.

Sistem uygunluk şartları olarak her bir etken için, (3)

Standart çözeltisinden yapılan en az 5 ardışık enjeksiyondan elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait pik alanları arasındaki RSD \leq % 2.0 olmalıdır. (14)

Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait piklerin teorik plaka sayıları \geq 2000 olmalı

Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait piklerin kuyruklanma faktörleri (EP Symmetry) sırasıyla \leq 1.5 olmalı

Standart çözeltiden elde edilen kromatogramdaki Diflukortolon Valerat pikinin alıkonma zamanı ~4.0 dakika civarında, İzokonazol Nitrat pikinin alıkonma zamanı ~7.0 dakika civarında olmalı, pik saflıkları 0.9' dan düşük olmamalıdır.

İki ayrı standart çözelti arasındaki uyum %98.0- % 102.0 arasında olmalıdır.

METODUN VALİDASYON İŞLEMLERİ

Seçicilik Parametresi

Seçicilik parametresinde kolona çözücü, plasebo, %100 konsantrasyondaki standart çözeltisi, Numune çözeltisi ve %100 konsantrasyondaki diflukortolon valerat ile izokonazol Nitrat çözeltileri enjekte edilerek, etken pikinin alıkonma zamanı belirlenir ve etken piklerinin görüldüğü dakikalarda örneklerden kaynaklanan herhangi bir pik olmadığı belirlenir.

Çözelti 1 Çözücü

Çözelti 2 Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat İçermeyen Plasebo:

100 mL'lik kapaklı bir erlene 1.000 g civarında plasebo numunesi doğru ve hassas olarak tartılır. Üzerine hassas bir şekilde 50.0 mL Metanol R ilave edilir, kapağı kapatılır. 5 dakika boyunca 65°C' deki su banyosunda hafifçe çalkalayarak krem çözündürülür. Ardından 30 saniye boyunca şiddetlice çalkalandıktan sonra 10 dakika buz banyosunda soğutulur. RC 0.45 μ m filtreden süzülür ve viallenir.

Çözelti 3 %100 Konsantrasyonda Standart Çözeltisi:

Stok Diflukortolon Valerat Standart Çözelti (Standart Çözelti A) : Hassas olarak 25.0 mg Diflukortolon Valerat çalışma standardı tartılır ve 50.0 mL' lik balon jöjeye aktarılarak, metanol ile hacmine tamamlanır. 15 dakika soğuk ultrasonik banyoda tutularak çözülür. Çözelti seyreltilmeden önce hacmin tamamlama çizgisine gelmesi için oda sıcaklığına gelmesi beklenir. (CDiflukortolon Valerat= 0.5 mg/mL).

Stok İzokonazol Nitrat Standart Çözelti (Standart Çözelti B): Hassas olarak 100.0 mg İzokonazol Nitrat çalışma standardı tartılır ve 100.0 mL' lik balon jöjeye aktarılarak, metanol ile hacmine tamamlanır. 15 dakika soğuk ultrasonik banyoda tutularak çözülür. Çözelti seyreltilmeden önce hacmin tamamlama çizgisine gelmesi için oda sıcaklığına gelmesi beklenir. (Cizokonazol Nitrat= 1.0 mg/mL).

Standart Çözelti: 50.0 mL'lik balon jöjeye 2.0 mL Standart Çözelti-A, 10.0 mL Standart Çözelti-B doğru ve hassas bir şekilde aktarılır. Metanol ile hacmine tamamlanır ve karıştırılır. RC 0.45 μ m filtreden süzülür ve viallenir. (Cizokonazol Nitrat= 0.2 mg/mL , CDiflukortolon Valerat = 0.02 mg/mL).

Çözelti 4 %100 Konsantrasyonda Diflukortolon Valerat Standart Çözeltisi:

50.0 mL'lik balon jöjeye 2.0 mL Standart Çözelti-A doğru ve hassas bir şekilde aktarılır. Metanol ile hacmine tamamlanır ve karıştırılır. RC 0.45 μ m filtreden süzülür ve viallenir. (cDiflukortolon Valerat = 0.02 mg/mL).

Çözelti 5 %100 Konsantrasyonda İzokonazol Nitrat Standart Çözeltisi

50.0 mL'lik balon jojeye 10.0 mL Standart Çözelti-B doğru ve hassas bir şekilde aktarılır. Metanol ile hacmine tamamlanır ve karıştırılır. RC 0.45 µm filtreden süzülür ve viallenir. (Cizokonazol Nitrat= 0.2 mg/mL)

Çözelti 6 Numune Çözeltisi: 100 mL'lik kapaklı bir erlene 1.000 g civarında krem numunesi doğru ve hassas olarak tartılır. Üzerine hassas bir şekilde 50.0 mL metanol ilave edilir, kapağı kapatılır. 5 dakika boyunca 65°C' deki su banyosunda hafifçe çalkalayarak krem çözündürülür. Ardından 30 saniye boyunca şiddetlice çalkalandıktan sonra 10 dakika buz banyosunda soğutulur. RC 0.45 µm filtreden süzülür ve viallenir. (Cizokonazol Nitrat= 0.2 mg/mL , CDiflukortolon Valerat = 0.02 mg/mL).

Doğrusallık Parametresi

Bir analitik yöntemin sınırları; bir yöntemin doğruluğu, doğrusallığı ve kesinliği kullanılarak kararlaştırılmış en düşük en yüksek değerler arasındaki süreçtir. Sınırlar, normalde bir analitik yöntemden elde edilen test sonuçları olarak aynı üniteler içinde açıklanır. (4,5,6,7)

Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat Standardının doğrusallık aralıklarının tespit etmek için %25 ile %150 arasında değişen 5 farklı konsantrasyondaki Standart Çözeltilerden üçer enjeksiyon yapılır.

Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat pikinin alanlarına karşı konsantrasyonların grafiği çizilerek en küçük kareler metodu ile her biri için regresyon doğrusu ($y=mx+n$) hesaplanır; korelasyon katsayıları, y-kesişim noktaları ve eğim değerleri rapor edilir.

- Regresyon doğrusunun korelasyon katsayısı (r) ≥ 0.999 olmalıdır.
- Eğim (m) ve Residualsum of squares (RSS) raporlandırılır.
- Kesim Noktası (n): Kesim noktası %100 standart alanının \pm %5.0 aralığında olmalıdır.

$$n = \frac{Y - \text{kesim noktası}}{\% 100 \text{ seviyedeki alan}} \times 100 \leq \pm \% 5.0$$

- y : Standart çözeltilerden elde edilen ilgili pik alanı (alan-mAU's)
- x : Standart çözeltinin konsantrasyonu (mg/mL)
- m : Regresyon doğrusunun eğimi (alan / konsantrasyon)
- n : y doğrusunun kesim noktası (alan)
- r : Regresyon doğrusunun korelasyon katsayısı

Çalışma Aralığı Parametresi

Metodun aralığı metot içinde uygun doğruluk, hassasiyet ve doğrusallıkla tespit edilebildiği konsantrasyon aralığıdır. %25 ve %150 konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerin her birinden ard arda yapılan 5 enjeksiyonu sonunda elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat 'e ait pik alanlarının kendi arasındaki %RSD kontrol edilmelidir.

Doğruluk Parametresi

Analitik yöntemin doğruluğu, yöntem ile elde edilen deneme sonuçlarının gerçek değere yakınlığıdır. (8,9)

Miktar tayini test konsantrasyonunun; Krem için %80, %100 ve %120 seviyelerinde etkin maddeye, %100 seviyedeki plasebo karışımı ilave edilir; her seviye için 3' er numune hazırlanır. Her bir üründen ayrı ayrı toplam 9 adet numune hazırlanır.

%80 Seviyesinde Numune Hazırlığı 100 mL'lik kapaklı bir erlene 1.000 g civarında krem plasebo numunesi doğru ve hassas olarak tartılır. Üzerine 0.8 mg Diflukortolon Valerat çalışma standardı, 8.0 mg İzokonazol Nitrat Çalışma standardı ilave edilir. Üzerine hassas bir şekilde 50.0 mL metanol ilave

edilir, kapağı kapatılır. 5 dakika boyunca 65°C' deki su banyosunda hafifçe çalkalayarak krem çözündürülür. Ardından 30 saniye boyunca şiddetlice çalkalandıktan sonra 10 dakika buz banyosunda soğutulur. RC 0.45 µm filtreden süzülür ve viallenir. (Cizokonazol Nitrat= 0.16 mg/mL, CDiflukortolon Valerat = 0.016 mg/mL).

%100 Seviyesinde Numune Hazırlığı: 100 mL'lik kapaklı bir erlene 1.000 g civarında krem plasebo numunesi doğru ve hassas olarak tartılır. Üzerine 1.0 mg Diflukortolon Valerat çalışma standartı, 10.0 mg İzokonazol Nitrat Çalışma standartı ilave edilir. Üzerine hassas bir şekilde 50.0 mL metanol ilave edilir, kapağı kapatılır. 5 dakika boyunca 65°C' deki su banyosunda hafifçe çalkalayarak krem çözündürülür. Ardından 30 saniye boyunca şiddetlice çalkalandıktan sonra 10 dakika buz banyosunda soğutulur. RC 0.45 µm filtreden süzülür ve viallenir. (Cizokonazol Nitrat= 0.2 mg/mL, CDiflukortolon Valerat = 0.02 mg/mL).

%120 Seviyesinde Numune Hazırlığı: 100 mL'lik kapaklı bir erlene 1.000 g civarında krem plasebo numunesi doğru ve hassas olarak tartılır. Üzerine 1.2 mg Diflukortolon Valerat çalışma standartı, 12.0 mg İzokonazol Nitrat Çalışma standartı ilave edilir. Üzerine hassas bir şekilde 50.0 mL metanol ilave edilir, kapağı kapatılır. 5 dakika boyunca 65°C' deki su banyosunda hafifçe çalkalayarak krem çözündürülür. Ardından 30 saniye boyunca şiddetlice çalkalandıktan sonra 10 dakika buz banyosunda soğutulur. RC 0.45 µm filtreden süzülür ve viallenir. (Cizokonazol Nitrat= 0.24 mg/mL, CDiflukortolon Valerat = 0.024 mg/mL).

Standart Çözeltiden elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat pikinin alanlarına karşı her bir seviyedeki numune alanları baz alınarak hesaplanır.

- İki standart çözelti arasındaki uyum % 98.0- % 102.0 arasında olmalıdır.
- Her konsantrasyon için tek tek ve ortalama yüzde geri kazanım hesaplanır.
- Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat' in her bir seviyedeki geri kazanım % 97.0 - % 103.0 arasında olmalıdır.
- Her bir konsantrasyon için RSD %2.0' dan fazla olmamalıdır.

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \frac{\text{Test sonucu bulunan konsantrasyon}}{\text{Teorik konsantrasyon}} \times 100$$

Kesinlik Parametresi

Sistem Kesinliği

Standart çözeltisinden ard arda yapılan 5 enjeksiyon sonunda elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'a ait pik alanları arasındaki RSD ≤ %2.0 olmalıdır.

Tekrarlanabilirlik

Yöntemin kesinliği, herhangi bir değerın tekrarlanabilme kabiliyeti veya bireysel test sonuçlarının birbirine yakınlığının bir derecesidir. (10,11,12)

Tekrarlanabilirlik parametresinde Standart Çözeltiden 2 adet hazırlanır ve standart uyumları kontrol edilir. Standart uygunsuzsa bir tanesinden 5 enjeksiyon verilir. Numune çözeltisinde her bir numuneden ayrı ayrı 5' şar adet numune çözeltisi hazırlanır. Her numuneden 1' şer enjeksiyon verilir. Numune çözeltileri aynı anda hazırlanmış standart çözeltiliye karşı çalışılır ve her numunedeki etkin madde miktarı % olarak hesaplanır.

- İki standart çözelti arasındaki uyum % 98.0- % 102.0 arasında olmalıdır.
- Krem için ayrı ayrı 6' şar numunenin hesaplanan % etkin madde miktarlarının ortalaması ve SD değeri raporlandırılır.
- Her bir ürün için RSD ≤ %2,0 olmalıdır.
- Her bir ürün için %95 güven aralığı hesaplanır.

$$\text{Güven aralığı} = X \mp t_{n-1} \times \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

X : Ortalama değer

n : Hesaplanacak data sayısı; n=6

SD : Standart sapma

tn-1: Coefficient of confidence 95%; tn-1=2.571

Dayanıklılık Parametresi

Dayanıklılık parametresinde küçük değişikliklerden etkilenmeme kabiliyetine bakılır. Uygulanacak parametreler aşağıda verilmiştir. Her bir standart ve numuneler aynı şekilde enjekte edilir.

Uygulanacak değişiklik parametreleri;

- Normal çalışma koşulları
- Akış hızı 0.95 mL/dk.
- Akış hızı 1.05 mL/dk.
- Dalga Boyu 234 nm
- Dalga Boyu 236 nm
- Mobil Faz Koşulları

Her bir ürün için ayrı ayrı, Değişen koşullardaki standart ve numune ile normal çalışma koşulu sonucu karşılaştırılır. Sonuçlar arasındaki % Fark, % 2.0' dan fazla olmamalıdır.

$$\% \text{ Fark} = \frac{|Nm_i - Nm_s|}{Nm_i} \times 100$$

Nmi : Numune çözeltisinin normal çalışma şartlarındaki % miktarı

Nms : Numune çözeltisinin değişen çalışma şartlarındaki % miktarı

Çözelti Stabilitesi Parametresi

Belli periyotlarla numune ve standart çözeltileri min. 48 saat enjekte edilir.

Standart çözelti ve her bir ürün için numune çözeltisi taze bir şekilde hazırlanır ve hazırlanır hazırlanmaz enjekte edilir.

% Fark, % 2.0' dan fazla olmamalıdır.

Standart çözelti için hesaplama;

$$\% \text{ Fark} = \frac{|Std_i - Std_s|}{Std_s} \times 100$$

Stdi : Standart çözeltinin 0. dakikadaki % miktarı

Stds : Standart çözeltinin sonuncu dakikadaki % miktarı

Numune çözeltisi için hesaplama;

$$\% \text{ Fark} = \frac{|Nm_i - Nm_s|}{Nm_s} \times 100$$

Nmi : Numune çözeltisinin 0. dakikadaki % miktarı

Nms : Numune çözeltisinin sonuncu dakikadaki % miktarı

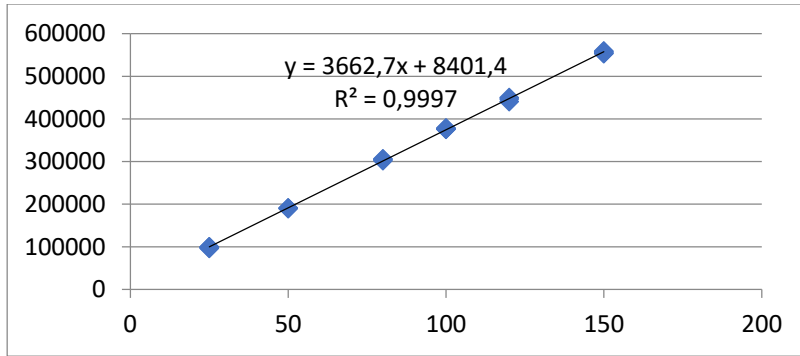
BULGULAR

Seçicilik parametresi;

Kolona Seçicilik parametresinde kolona çözücü(metanol), plasebo, %100 konsantrasyondaki standart çözeltisi, Numune çözeltisi ve %100 konsantrasyondaki diflukortolon valerat ile izokonazol Nitrat çözeltileri enjekte edilerek enjekte edilerek, etkin pikinin görüldüğü dakikada örneklerden kaynaklanan herhangi bir pik olmadığı belirlenmiştir.

Doğrusallık parametresi;

Diflukortolon valerat için 0,005-0,03 mg/mL , izokonazol nitrat 0,05-0,3 mg/mL için konsantrasyon aralığında değişen 6 farklı konsantrasyondaki çözelti çalışıldı. Her konsantrasyon enjeksiyonu sonucu elde edilen ortalama pik alanları değerleri ile belirtilen konsantrasyon değerleri arasında çizilen ölçü eğrisi Şekil 1 ve 2 'de verilmiştir.



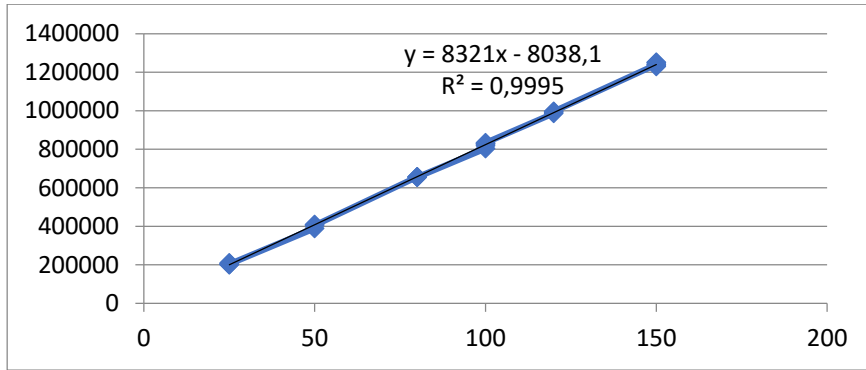
Şekil 1. Diflukortolon Valerat için regresyon doğrusu grafiği

R (Korelasyon katsayısı) : 0.9997

Eğim : 3662,7

RSS : 541677695,5

$$\frac{Y - \text{kesimnoktası}}{\%100 \text{ seviyedeki alan}} \times 100 = \% 0,97 \leq \pm \% 5.0$$



Şekil 2. İzokonazol Nitrat için regresyon doğrusu grafiği

R (Korelasyon katsayısı) : 0.9995

Eğim : 8321

RSS : 1798121571

$$\frac{Y - \text{kesimnoktası}}{\%100 \text{ seviyedeki alan}} \times 100 = \% 1,01 \leq \pm \% 5,0$$

Doğruluk parametresi;

Standart Çözeltilerden elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat pikinin alanlarına karşı her bir seviyedeki numune alanları baz alınarak hesaplanır.

Tablo 1. Krem Diflukortolon Valerat Miktar Tayini için Doğruluk Çalışması Verileri

% Seviye	Teorik Konsantrasyon (mg/ml)	Deneysel Konsantrasyon (mg/ml)	Ortalama (%)	% RSD
80	0.016 mg/mL	0.0160 mg/mL	95,28	0,7
		0.0160 mg/mL		
		0.0160 mg/mL		
80	0.016 mg/mL	0.0160 mg/mL	94,47	0,7
		0.0160 mg/mL		
		0.0160 mg/mL		
80	0.016 mg/mL	0.0160 mg/mL	95,86	0,7
		0.0160 mg/mL		
		0.0160 mg/mL		
100	0.02 mg/mL	0.0200 mg/mL	94,94	0,5
		0.0200 mg/mL		
		0.0200 mg/mL		
100	0.02 mg/mL	0.0200 mg/mL	94,18	0,5
		0.0200 mg/mL		
		0.0200 mg/mL		
100	0.02 mg/mL	0.0202 mg/mL	94,90	0,5
		0.0202 mg/mL		
		0.0202 mg/mL		

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

120	0.024 mg/mL	0.0246 mg/mL	90,27	0,8
		0.0246 mg/mL		
		0.0246 mg/mL		
120	0.024 mg/mL	0.0246 mg/mL	91,74	0,8
		0.0246 mg/mL		
		0.0246 mg/mL		
120	0.024 mg/mL	0.0248 mg/mL	90,61	0,8
		0.0248 mg/mL		
		0.0248 mg/mL		

Tablo 2. Krem İzokonazol Nitrat Miktar Tayini için Doğruluk Çalışması Verileri

% Seviye	Teorik Konsantrasyon (mg/ml)	Deneyisel Konsantrasyon (mg/ml)	Geri Kazanım (%)	% RSD
80	0.16 mg/mL	0.1596	93,25	1,7
		0.1596		
		0.1596		
80	0.16 mg/mL	0.1598	94,54	1,7
		0.1598		
		0.1598		
80	0.16 mg/mL	0.1602	91,35	1,7
		0.1602		
		0.1602		
100	0.2 mg/mL	0.2022	94,94	0,5
		0.2022		
		0.2022		
100	0.2 mg/mL	0.202	94,18	0,5
		0.202		
		0.202		
100	0.2 mg/mL	0.202	94,92	0,5
		0.202		
		0.202		
120	0.24 mg/mL	0.241	92,06	1,5
		0.241		
		0.241		
120	0.24 mg/mL	0.2414	93,79	1,5
		0.2414		
		0.2414		
120	0.24 mg/mL	0.2416	90,95	1,5
		0.2416		
		0.2416		

Kesinlik parametresi;

Standart çözeltisinden ard arda yapılan 5 enjeksiyon sonunda elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait pik alanları arasındaki RSD \leq % 2.0 olmalıdır.

Tablo 3- Miktar Tayini Sistem Kesinliği Verileri

Enjeksiyon No:	Diflukortolon Valerat Pik Alanı	İzokonazol Nitrat Pik Alanı
1	382983	830323
2	381295	838647
3	376758	848903
4	380655	839577
5	376853	844267
Ortalama	379708,8	840343
% RSD	0,733098	0,8256

Dayanıklılık parametresi;

Değişen her bir şart için 1. Standart çözeltiden 5 enjeksiyon, 2. standart çözeltiden 2 enjeksiyon yapılır. Her numuneden 1' şer enjeksiyon verilir. Numuneler aynı gün hazırlanmış standart çözelti 2' ye karşı çalışılır ve her numunedeki etkin madde miktarı % olarak hesaplanır.

Her bir ürün için ayrı ayrı, Değişen koşullardaki numune sonuçları ile normal çalışma koşulu sonucu karşılaştırılır. Sonuçlar arasındaki % Fark, % 2.0' dan fazla olmamalıdır.

Tablo 4- Krem Diflukortolon Valerat İçin Dayanıklılık Sonuçları

Parametre	% Miktar	% Fark
I	104,686	-
II	103,939	-1
III	103,083	-2
IV	100,710	-4
V	103,533	-1
VI	98,183	-6

Tablo 5- Krem İzokonazol Nitrat İçin Dayanıklılık Sonuçları

Parametre	% Miktar	% Fark
I	101,934	-
II	104,273	2
III	101,782	-0,1
IV	99,725	-2
V	99,463	-2
VI	98,040	-3

Tüm sağlamlık çalışmalarından elde edilen sonuçlarda %2 değerinin üstünde kalan değerler bu sistem uygunluk parametrelerine uygun değildir. II – III – V parametreleri uygundur. IV – VI parametreleri uygun değildir.

Çözelti Stabilitesi parametresi;

% Fark, % 2.0' dan fazla olmamalıdır.

Tablo 6 - Standart Çözeltisi İçin Çözelti Stabilitesi Sonuçları

Numune Çözelti					
Diflukortolon Valerat			İzokonazol Nitrat		
Zaman (Saat)	Alan	Fark (%)	Zaman (Saat)	Alan	Fark (%)
0	388339		0	843974,5	
2	394285,5	1,0	2	849886	-0,6
4	393560,5	0,0	4	846484,5	-1,1
6	383868	1,4	6	828927,5	-0,5
8	386056,5	-0,1	8	833951	-0,7
10	389225,5	1,2	10	840193,5	0,3
12	391987,5	1,2	12	839553	-1,4
18	393051	1,5	18	839694	0,2
24	393714	1,4	24	860349	1,6
30	394286,5	1,4	30	857635	1,6
36	396426,5	3,5	36	837131	1,7
42	391639	2,4	42	860705	3,5
48	392124,5	3,0	48	878279,5	5,1
Ortalama	391428	1,49	Ortalama	847443,3	0,81
SD	3593,6	1,1	SD	13608,1	2,0
%RSD	0,92	70,97	%RSD	1,61	244,11

Tablo 7- Krem Numune Çözeltisi İçin Çözelti Stabilitesi Sonuçları

Numune Çözelti					
Diflukortolon Valerat			İzokonazol Nitrat		
Zaman (Saat)	Alan	Fark (%)	Zaman (Saat)	Alan	Fark (%)
0	462122,5		0	974067	
2	466723,5	1,5	2	968549	0,7
4	461991	1,3	4	963128	0,3
6	468812,5	-1,2	6	968990	-1,8
8	461801,5	-0,6	8	967506	-1,2
10	467743,5	0,2	10	977147	-0,4
12	467779,5	0,9	12	960788,5	-0,5
18	469245	1,2	18	976361	-0,5
24	468750,5	1,4	24	989542,5	1,9
30	468453	1,5	30	990119	1,6
36	478189,5	2,1	36	990697,5	-0,8
42	473428	0,8	42	1007973	2,0
48	475882	1,0	48	1023864	4,1
Ortalama	468532,46	0,84	Ortalama	981440,96	0,45
SD	5045,8	0,9	SD	18498,2	1,7
%RSD	1,08	112,08	%RSD	1,88	373,72

Tablolarda belirtilen 36. – 42. Ve 48. Saatlerde bozunma gerçekleşmiştir. 30. Saate kadar stabil kalmıştır.

SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucu 10 dakikalık enjeksiyon süresinde 2 etkeninde çıkartıldığı bir HPLC yöntemi yapılmış ve valide edilebilmiştir. Etkenlerin alıkonma zamanları,

Diflukortolon Valerat : ~ 4.0 dakika

İzokonazol Nitrat : ~ 7,0 dakika

Olarak ayarlanmıştır.

Validasyon çalışmaları sonucunda, Seçicilik parametresi için; Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat alıkonma zamanında başka bir pike rastlanmamıştır. Bileşenlere ait piklerin pik saflığı açısı değerleri 1,000 ile 1,000 arasındadır. Sistem uygunluk parametresi için; Sistem uygunluk şartları, her bir etken için;

Standart çözeltisinden yapılan en az 6 ardışık enjeksiyondan elde edilen Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait pik alanları arasındaki RSD \leq % 2.0 olmalıdır.

Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait piklerin teorik plaka sayıları \geq 2000 olmalı

Diflukortolon Valerat ve İzokonazol Nitrat'e ait piklerin kuyruklanma faktörleri (EP Symmetry) sırasıyla \leq 1.5 olmalı

Kolona Seçicilik parametresinde kolona çözücü(metanol), plasebo, %100 konsantrasyondaki standart çözeltisi, Numune çözeltisi ve %100 konsantrasyondaki diflukortolon valerat ile izokonazol Nitrat çözeltileri enjekte edilerek enjekte edilerek, etkin pikinin görüldüğü dakikada örneklerden kaynaklanan herhangi bir pik olmadığı belirlenmiştir.

Doğrusallık parametresi için;

Yöntem miktar tayini testi için doğrusallık kriterine uyar. Diflukortolon valerat Korelasyon katsayısı (r); 0.9997, İzokonazol Nitrat Korelasyon katsayısı (r); 0,9995'den (r²); 0.998'den büyüktür. Doğrunun y-eksenini kestiği nokta doğrunun eğim % değerleri; Diflukortolon valerat % 0,97, İzokonazol Nitrat % 1,01'dir.

Doğruluk parametresi için;

Miktar tayini yöntemi için doğruluk kriteri geçerlidir. Bu yöntem için doğruluk kriteri belirlenmiştir. Bu sonuca göre, %80, %100 ve %120 geri kazanım yeterlidir. Ortalama geri kazanım değeri Diflukortolon Valerat için %93,6, İzokonazol Nitrat için %93,3 'dir.

Güvenilirlik parametresi için, Çözelti Stabilitesi;

Standart ve test çözeltisi oda koşullarında 36 saat boyunca stabildir. Başlangıç ile her periyot analiz sonuçları arasındaki değişim $\pm 2\%$ 'den fazla değildir. Küçük Değişiklikler; Başlangıç değerinden değişim $\pm 2\%$ 'den fazla değildir. Yöntem uygundur.

KAYNAKLAR

1. Rx Media Pharma. İnter Aktif İlaç Bilgi kaynağı. Üstüneş L., Gemaş Yayıncılık; 2008.
2. Kayaalp, S.O. Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji. 1. Cilt 7. Baskı. Ankara: Feryal
3. Türk Famakopesi. Türkiye: T.C. Sağlık Bakanlığı. Ankara; 2017.
4. Green, J.M., "A practical guide to analytical method validation", Anal.Chem. News & Features, May 1, 305A/309A (1996)
5. General Chapter , Validation of compendial methods, United States Pharmacopeia XXIII, National Formulary, XVIII, Rockville, MD, The United States Pharmacopeial Convention, Inc, 1710–1612 (1995)
6. Validation of Analytical Methods Review and Strategy (LC/GC International February , 96-105 (1998)
7. "Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products", Australian Pesticides, veterinary Medicines Authority, (2004). Available from <http://www.apvma.gov.au>.
8. International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures, ICHQ2A, Geneva (1995).
9. US FDA, General principles of validation, Rockville, MD, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), May (1987).
10. International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures, ICHQ2A, Geneva (1995).
11. US FDA, General principles of validation, Rockville, MD, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), May (1987).
12. Marin, A., Lopez-Gonzalvez, Barbas, C. " Development and validation of extraction for determination of zinc and arsenic species in soils using focused ultrasound: Application to heavy metal study in mud and soils", Anal. Chim. Acta, 442(2) 305-318 (2001).

SPECTRE: ANALYSIS OF ATTACKS AND DEFENSE MECHANISMS AGAINST TO SPECTRE

Hatice AKTAS AYDIN¹

*¹Research Asst., Sivas University of Science and Technology,
Faculty of Engineering and Natural Sciences, Computer Engineering, Sivas, Turkey.*

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1104-9307>

Gulay YALCIN ALKAN²

*²Assistant Professor, Abdullah Gul University,
Faculty of Engineering and Natural Sciences, Computer Engineering, Kayseri, Turkey.*

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3929-8126>

ABSTRACT

Big data processing, high-performance computing, virtualization, and cloud systems determine the direction of sector requirements and developments in today's computer technology. With advancing technology and growing needs, speed and performance have emerged as the most crucial features sought in computers. Processor manufacturers are experimenting with new methods to fulfil this demand and continually refine their techniques. Some of the most popular methods used to enhance performance in modern processors include cache systems, out-of-order execution, and speculative execution. While these systems notably increase processor performance, they also leave these systems vulnerable to attacks and security vulnerabilities. One of the most significant threats is Spectre attacks, which impact all modern processors. This attack, using the recently exposed security vulnerability caused by speculative execution, poses a threat not only to physical computers but also to widely-used cloud and virtual systems. Various methods of preventing Spectre attacks have been presented in literature and the industry. Protection mechanisms, developed and offered on software or hardware bases, have yet to fully address these attacks. The developed methods are again rendered ineffective by new versions of the Specter attack, and most recommended methods cause performance loss. This study provides a thorough analysis of Spectre attacks and presents various software and hardware-based protection mechanisms. Moreover, a study showcasing the implementation of the Spectre attack by utilizing the Bubble Sort algorithm is included.

Keywords: hardware security, processor security, speculative execution, Spectre attacks

INTRODUCTION

Today's computers have high performance in big data processing and high performance computing. There are a number of methods that have been developed to increase the speed and performance of today's processors. The most important of these are cache utilization, out-of-order execution and speculative execution. It takes a considerable amount of time to fetch the needed data from the main memory at each execution. To avoid this delay and time loss, the data that is needed and frequently used is kept in a cache structure [1]. Another method is the out-of-order execution of instructions. Instructions that are not connected to each other in the executing program [2] are executed out of order independently of each other. This method provides a high execution speed to the processor. Finally, an important method used for performance enhancement is speculative execution. Specifically, in the execution of branch instructions, the processor executes the instructions after the branch to increase speed. The processor makes a branch prediction and fetches the data to be used in the next instruction from the main memory to the cache [3]. Depending on the result of the branch prediction, the available data is used or ignored. All these systems play an important role in the performance and speed gains of processors used in recent years. However, these systems can lead to some security vulnerabilities. Malicious users can

exploit these vulnerabilities to reveal confidential data. Some of the microarchitectural changes that occur in cache usage, such as heat, noise, power consumption, etc., can be elevated to the architectural level and attack operations can be carried out. Many cache attacks with customized names have been described in the literature. Some of them are Prime+Probe, Flush+Reload, Evict+Prime [4]. Another source of vulnerability is speculative execution. Especially if the branch prediction is wrong, the idle data is vulnerable to attack [5]. In the time it takes to determine whether the branch prediction is true or false, the processor executes the next instruction and caches it from the main memory. The changes in the microarchitecture that occur during this time are architecturally leveled using cache attack methods, and code blocks and data that are forbidden to be accessed become accessible [6]. Spectre, a type of attack related to the security vulnerability created by speculative execution, was discovered by Google employees in 2018 [7]. By tricking the processor using speculative execution into making a branch prediction, confidential data is compromised by malicious users. Spectre affects all existing processors [8]. In the most commonly used Spectre variation, a variable is first given for an existing array that is smaller than the array size for a long time. The processor decides that branching is always correct. After some time, the variable is given a value larger than the array size and the code block is executed. Here, the processor predicts that the branch will be correct and caches the data from the forbidden region until it is certain that the branch is incorrect. Even if the branch prediction turns out to be false, the data is still vulnerable to attack because it is cached. Many solutions and protection mechanisms have been proposed in the literature against Spectre attacks. Although no complete solution has been found, new variations have emerged. Both hardware and software solutions have been proposed. In this study, variations of Spectre attacks, developed hardware and software protection mechanisms are emphasized. In addition, a Spectre attack was organized with a simple scenario on the Bubble Sort application and the results were shared.

In the rest of the paper, there is a Metadology section where Spectre, protection mechanisms and Bubble Sort are explained, a Result and Discussion section where the results obtained by applying Spectre are shared and a conclusion section.

METHODOLOGY

This section analyzes the variants of Spectre attacks, some proposed protection methods against the attacks and Bubble Sort.

Spectre Attacks

Variant 1: Border control bypass (CVE-2017-5753)

Kocher et al. [7] presented paper, the attacker uses speculative execution to violate array boundaries and then uses the resulting idle data and computation to carry out the attack.

```
if (x < array1_size)
    y = array2[array1[x] * 4096];
```

In the example code, x is assumed to be checked by the attacker. At first, for a while, x is set to be smaller than the range of array1 and the processor decides that its branches will be correct every time. After a while, x is assigned a value larger than the range of array1. The processor calculates the y value until it is certain that the branch is incorrect. The resulting heap and changes are leaked using cache attack methods.

Variant 2: Indirect Branch Exploitation (CVE-2017-5715)

In this variant, the attacker selects a code block from the victim's address space and influences the victim to speculatively execute the code block. The attacker trains the Branch Target Buffer (BTB) to incorrectly guess a branch from an indirect branch instruction to the address of the code block, resulting in speculative execution of the code block. The resulting microarchitectural changes are leaked via cache side-channel attack methods [7].

Variant 3: fraudulent data cache loading (CVE-2017-5754)

This vulnerability, published by Lipp et al [9], relies on speculative uploads performed before hardware permission checks. Architecturally inaccessible data is exposed through cache timing. Again, changes in the microarchitectural are leaked through different methods.

Defense Mechanisms

Protection mechanisms for Spectre have been presented both in the literature. Some of these methods offer software patches, machine learning applications, software plugins, while others offer hardware modifications. Some of these methods only protect against certain variants, while others protect against all variants. However, all the methods have different parameters of overhead. In their 2019 study, Wang et al [10] presented a protection mechanism against all variants of Spectre. In this work, which is a software proposal, they aimed to close the vulnerability against Spectre by identifying potentially vulnerable code blocks and patching these code blocks. This study, which they tested using SPEC benchmark, is a static program analysis. In another study, Cerruth [11] proposed to close the vulnerability by reducing branch instructions to a certain extent. This method he developed for Spectre V1 caused a high performance loss. Reis [12] proposed a method against all variants with the study he presented in 2018. He developed the site isolation method to protect websites against Spectre. His work is software-based and involves memory overhead. Behren [13] presented a study that includes both software and hardware changes against all variants. The work, which he tested with LEBench software, presented a page structure that holds each kernel and a kernel structure that protects these pages. In a different work, Khasawneh et al [14] developed a method that includes hardware modification against all variants. Their work involves hiding the effects of speculative execution so that they are not visible to the attacker. The performance loss is tolerable and this method provides security. However, their hardware modification requires more physical space and consumes more power. Finally, Kriansky et al [15] developed a protection mechanism with hardware modification. This method, developed against Spectre V1 and V2 variants, provides a secure partitioning of configured relational structures, including cache structures.

Bubble Sort

This algorithm is a basic sorting algorithm. It compares and sorts adjacent elements in the array to be sorted [16]. It has main steps;

1. First, it starts with the first element, compares it with the second element and if necessary, replaces it,
2. When the first two elements are completed, the next two are compared and modified if necessary,
3. Continue the above operations until the array is complete, and the sorting is completed when there are no more replacements.

The Bubble sort algorithm uses the above steps to sort the elements in a given array [17]. In this study, the Bubble Sort algorithm, which works with the steps given above, is used. In the application, the array size was set to 100 and the array was created by generating random numbers between 0 and 1000. Spectre V1 attack was tested in the algorithm. Based on the size of the array with a variable controlled by the attacker, the attack was sampled with the scenario described in the Spectre attacks Variant-1 section.

RESULT AND DISCUSSION

Analyzing many proposed protection mechanisms, it was observed that they are good in different parameters. Some of them provide security against the variants they have developed, but not against other variants. A different issue is their overhead. While some of the studies presented have performance loss, others have overhead related to memory usage. Hardware overhead is noticeable in the hardware protection methods presented. Table-1 shows the attack variants and overheads used in the presented studies. G. Wang, C. Cerruth, j. Behrens and V. Kriansky tried to provide security in the variants specified in their protection mechanism, but the performance losses are up to 30%. C. Reis improved his method against all variants but reported 10-13% memory loss. K.N. Khasawneh presented a

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

hardware modification against all variants. However, it loses 17% and 26.4% in terms of the extra space to be used and thus the energy consumed.

Table 1. Defense Mechanism Software and Hardware

Litreture	Year	Based	Spectre variant	Overhead	Result
G. Wang et. al.	2019	Sooftware	All variants	Performance	5.9%
C. Cerruth	-	Software	Variant-1	Performance	36.4 %
C. Reis	2018	Software	All variants	Memory	10-13%
J. Behrens	2020	Sotware/Hardware	All variants	Performance	5%
K.N. Khasawneh et. al.	2019	Hardware	All variants	Hardware Area / Power	17% / 26.4 %
V. Kiriansky et. al.	2018	Hardware	Variant-1	Performance	30%

Table 2. Bubble Sort Results

Applying	#Instructions	Simulation time (seconds)	#Cpu cycles	#miss
Bubble Sort	486257	0.000490	979225	2924
Bubble Sort with Spectre V1	546796	1.555099	3110198038	2953

In this study, Spectre V1 attack was sampled in a simple scenario with Bubble Sort algorithm. The results obtained were analyzed with parameters such as time spent, total number of commands, Cpu cycle. Table -2 shows these results. As can be seen in the table, when the attack is applied, differences are observed in runtime, number of generated commands, number of catches/misses. Thanks to these microarchitectural changes, secret data is leaked using cache side-channel attack methods.

CONCLUSION

Especially in recent years, cache systems, out-of-order and speculative execution methods have provided significant performance gains in today's computers. However, some security vulnerabilities have also emerged. Spectre aims to access confidential data by exploiting this vulnerability, which arises from the use of speculative execution. A permanent protection method has not yet been developed for this attack, which affects all processors, distributed and cloud systems. In this study, variations of Spectre attacks are presented and hardware and software protection mechanisms and their performance/hardware/memory overheads are analyzed. In addition, in this study, a Spectre attack is implemented with the Bubble sort algorithm by setting up a simple scenario and the results are shared.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was published within the scope of 1002-A project numbered 123E017 supported by TUBITAK.

REFERENCES

1. James R. Goodman. 1983. Using cache memory to reduce processor-memory traffic. SIGARCH Comput. Archit. News 11, 3 (June 1983), 124–131. <https://doi.org/10.1145/1067651.801647>
2. W. W. Hwu and Y. N. Patt. 1987. Checkpoint repair for out-of-order execution machines. In Proceedings of the 14th annual international symposium on Computer architecture (ISCA '87). Association for Computing Machinery, New York, NY, USA, 18–26. <https://doi.org/10.1145/30350.30353>

- 3.** Wenjie Xiong and Jakub Szefer. 2021. Survey of Transient Execution Attacks and Their Mitigations. *ACM Comput. Surv.* 54, 3, Article 54 (April 2022), 36 pages. <https://doi.org/10.1145/3442479>
- 4.** M. Chiappetta, E. Savas, C. Yilmaz. "Real time detection of cache-based side-channel attacks using hardware performance counters", *Applied Soft Computing*, Volume 49, December 2016, Pages 1162-1174, <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2016.09.014>.
- 5.** Xiong, W., & Szefer, J. (2020). Survey of transient execution attacks. arXiv preprint arXiv:2005.13435.
- 6.** Mcilroy, Ross, et al. "Spectre is here to stay: An analysis of side-channels and speculative execution." arXiv preprint arXiv:1902.05178 (2019).
- 7.** Kocher, Paul, et al. "Spectre attacks: Exploiting speculative execution." *Communications of the ACM* 63.7 (2020): 93-101.
- 8.** Canella, Claudio, et al. "A systematic evaluation of transient execution attacks and defenses." 28th USENIX Security Symposium (USENIX Security 19). 2019.
- 9.** M. Lipp, M. Schwarz, D. Gruss, T. Prescher, W. Haas, S. Mangard, P. Kocher, D. Genkin, Y. Yarom, and M. Hamburg. Meltdown. ArXiv e-prints, Jan. 2018.
- 10.** G. Wang, S. Chattopadhyay, I. Gotovchits, T. Mitra and A. Roychoudhury, "oo7: Low-Overhead Defense Against Spectre Attacks via Program Analysis," in *IEEE Transactions on Software Engineering*, vol. 47, no. 11, pp. 2504-2519, 1 Nov. 2021, doi: 10.1109/TSE.2019.2953709.
- 11.** C. Carruth, "Speculative load hardening.", 2018, [online] Available: https://docs.google.com/document/d/1wwcfv3UV9ZnZVcGiGuoITT_61e_Ko3TmoCS3uXLcJR0/edit#heading=h.phdehs44eom6.
- 12.** C. Reis, "Mitigating spectre with site isolation in chrome.", 2018, [online] Available: <https://security.googleblog.com/2018/07/mitigating-spectre-with-site-isolation.html>.
- 13.** Behrens, J., Cao, A., Skeggs, C., Belay, A., Kaashoek, M. F., & Zeldovich, N. (2020). Efficiently mitigating transient execution attacks using the unmapped speculation contract. In 14th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation (OSDI 20) (pp. 1139-1154).
- 14.** K. N. Khasawneh, E. M. Koruyeh, C. Song, D. Evtvushkin, D. Ponomarev and N. Abu-Ghazaleh, "SafeSpec: Banishing the Spectre of a Meltdown with Leakage-Free Speculation," 2019 56th ACM/IEEE Design Automation Conference (DAC), Las Vegas, NV, USA, 2019, pp. 1-6.
- 15.** V. Kiriansky, I. Lebedev, S. Amarasinghe, S. Devadas and J. Emer, "DAWG: A Defense Against Cache Timing Attacks in Speculative Execution Processors," 2018 51st Annual IEEE/ACM International Symposium on Microarchitecture (MICRO), Fukuoka, Japan, 2018, pp. 974-987, doi: 10.1109/MICRO.2018.00083.
- 16.** W. Min, "Analysis on Bubble Sort Algorithm Optimization," 2010 International Forum on Information Technology and Applications, Kunming, China, 2010, pp. 208-211, doi: 10.1109/IFITA.2010.9.
- 17.** Saadeh, Reem and Qatawneh, Mohammad, Performance Evaluation of Parallel Bubble Sort Algorithm on Supercomputer IMAN1 (June 2019). *International Journal of Computer Science & Information Technology (IJCSIT)* Vol 11, No 3, June 2019, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3423841> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3423841>

KAYSERİ İLİNİN SICAKLIK DEĞERLERİNİN YENİLİKÇİ TREND ANALİZİ İLE MEKANSAL-ZAMANSAL ANALİZİ

SPATIAL-TEMPORAL ANALYSIS OF TEMPERATURE VALUES OF KAYSERİ PROVINCE WITH INNOVATIVE TREND ANALYSIS

Zinnur YILMAZ¹

¹*Arş.Gör., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2029-3854>*

Mustafa Bünyamin KARAGÖZOĞLU²

²*Doç.Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE.*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1520-3372>*

ÖZET

İklim değişikliği günümüzde küresel ölçekte en belirgin ve giderek daha önemli hale gelen çevresel sorunlardan biridir. Bu nedenle, sıcaklık verileri, iklim değişikliğini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir çünkü sıcaklık, iklim sistemini ve ekosistemleri etkileyen kritik bir faktördür. Sıcaklık değerleri, dağılımı ve özellikleri, su döngüleri, kuraklıklar, seller, toprak verimliliği, tarım, su kaynakları, su yönetimi, deniz seviyesindeki değişim ve okyanus akıntıları gibi iklim değişikliği süreçlerini izlemek ve anlamak için son derece önemlidir. Bu çalışma, parametrik ve parametrik olmayan testler kullanarak günlük, mevsimsel ve yıllık sıcaklık değişkenliği ve eğilimlerini araştırmayı amaçlamıştır. Öncelikli hedef, Türkiye'nin İç Anadolu bölgesinde bulunan Kayseri ilinde 1982-2021 yılları arasında meydana gelen sıcaklık değerlerinin mekansal-zamansal eğilimlerini incelemektir. Bu amaçla, sıcaklık verilerinin zaman içindeki değişimini ve bölgesel dağılımını belirlemek için Yenilikçi Trend Analizi (ITA) yöntemi kullanılmıştır. ITA yöntemi, düşük, orta ve yüksek yoğunluklu sıcaklık eğilimlerini tespit etmek için kullanılır. Ardından, ITA yöntemiyle belirlenen eğilimler, genellikle kabul gören Mann-Kendall (MK) testiyle çapraz doğrulanmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, iklim değişikliğinin potansiyel etkileri hakkında önemli temel bilgiler sağlamakta ve bölgesel iklim modellerinin güncellenmesi ile iklim değişikliğini azaltmaya yönelik stratejilerin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Ayrıca, bu çalışma gelecekte benzer analizlerin diğer iklim parametreleri üzerinde yapılmasına olanak tanıyabilecektir.

Anahtar Kelimeler: ITA, iklim değişikliği, Kayseri, sıcaklık, trend analizi, mann kendall

ABSTRACT

Climate change is currently one of the most prominent and increasingly crucial environmental issues on a global scale. Therefore, temperature data holds critical importance in assessing climate change as temperature is a pivotal factor influencing the climate system and ecosystems. Temperature values, their distribution, and characteristics are extremely important to monitor and comprehend various climate change processes such as water cycles, droughts, floods, soil productivity, agriculture, water resources, water management, sea level changes, and ocean currents. This study aims to investigate daily, seasonal, and annual temperature variability and trends using both parametric and non-parametric tests. The primary objective is to examine the spatiotemporal trends of temperature values occurring between 1982 and 2021 in Kayseri, a province in the Inner Anatolia region of Turkey. For this purpose, the Innovative Trend Analysis (ITA) method has been utilized to determine the temporal changes and regional distribution of temperature data. The ITA method is employed to identify low, medium, and high-intensity temperature trends. Subsequently, trends identified through the ITA method are cross-validated using the widely accepted Mann-Kendall (MK) test. The outcomes of this study provide essential

foundational information regarding the potential impacts of climate change and play a critical role in updating regional climate models and devising strategies to mitigate climate change effects. Additionally, this research opens avenues for conducting similar analyses on other climate parameters in the future.

Keywords: ITA, climate change, Kayseri, temperature, trend analysis, mann Kendall

GİRİŞ

İklim değişikliği ve antropojenik faktörler hidrometeorolojik süreci sürekli olarak olumsuz etkilemekte ve etkileri eğilimler veya ani sıçramalar şeklinde ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda artan hava sıcaklıkları ve değişen yağış özellikleriyle karakterize edilen iklim değişikliği dünya çapında dikkat çekmiştir. Bölgesel sıcaklık ve yağıştaki değişimlerin özelliklerinin araştırılması, iklim değişikliğinin atmosferik/hidrolojik döngü, tarım, eko-çevre ve insan toplumu üzerindeki etkilerini belirlemek ve anlamak için özellikle önemlidir (Chen ve diğerleri, 2014; Yu ve diğerleri, 2014; Tian ve diğerleri, 2016; Wang ve diğerleri, 2017; Cui ve diğerleri, 2017). Bu nedenle dünya genelinde farklı mekansal ve zamansal ölçeklerde sıcaklık ve yağış değişim eğilimlerinin tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Küresel ölçekte iklim değişkenlerinin eğilimlerini ve bunların iklim değişikliği üzerindeki etkilerini araştırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Wazneh ve diğerleri, 2017; Ahmad ve diğerleri, 2018 ; Li ve diğerleri, 2018; Kumar ve Kumar, 2020 ; Quan ve diğerleri, 2021). Bu değişkenler arasında yağış ve sıcaklık, ekolojik değişim, gıda güvenliği, su kaynakları yönetimi ve iklim değişikliği değerlendirmesindeki göreceli önemleri nedeniyle literatürde en çok ele alınanlardır (Shiru ve diğerleri, 2019 ; Tsiotas ve diğerleri, 2021; Felix ve diğerleri, 2021; Odey ve diğerleri, 2022). Yapılan çalışmalar yaz mevsiminin uzamasıyla birlikte sıcaklık ve yağış yoğunluklarında bir artış olduğu gerçeğini yansıtmaktadır. Sıcaklık, yağış ve buharlaşma terleme gibi daha iklimsel değişkenleri dikkate alan iklim endeksleri, bir bölgenin iklim koşullarındaki değişime ilişkin daha gerçekçi sonuçlar üretmektedir. Ayrıca, iklim endeksleri iyi bilgiler sağlar ve aynı zamanda belirli bir bölgenin veya yerel koşulların iklim değişikliğinin potansiyel etkisini değerlendirmek için önemli bir ölçüm görevi görür (Adelodun ve diğerleri, 2022; Natha ve diğerleri, 2023). Klasik trend araştırmaları için en çok tercih edilen metodoloji Mann-Kendall'dır (MK) (Mann 1945 ; Kendall 1975). Trend büyüklüklerinin hesaplanmasında da sıklıkla tercih edilen diğer yöntem ise Sen's Eğimidir (Sen 1968). Son yıllarda özellikle Şen'in (2012) yenilikçi trend analizi (ITA) yöntemi ön plana çıkmıştır. Literatürde MK ve Sen eğim (SS) yöntemlerinin birlikte kullanıldığı pek çok araştırma bulunmaktadır (Mohammad ve diğerleri, 2019; Mohammad ve Goswami, 2021-2022; Birpınar ve diğerleri, 2023). Son zamanlarda Şen (2012), tarafından zaman serilerinde anlamlı bir trendin belirlenmesi için önerilen ITA yöntemi, bu varsayımların bir önkoşul olarak sunulmaması ve verilerdeki trendin grafiksel olarak yorumlanması açısından avantajlara sahiptir (Şen 2017). ITA yönteminin uygulanması, eğilimlerin önemini değerlendirilmesine izin vermese de, herhangi bir hidro-meteorolojik veya hidro-iklimsel zaman serisinin düşük, orta ve yüksek değerlerinin eğilimlerinin net bir şekilde belirlenmesine olanak sağlar (Caloiero ve diğerleri, 2020). Diğer parametrik veya parametrik olmayan yöntemlerden farklı olarak ITA yönteminin (Şen 2012) temel avantajı herhangi bir başlangıç varsayımına (örneğin seri korelasyon, normal olmama, örneklem sayısı vb.) ihtiyaç duymamasıdır. Ayrıca serinin düşük, orta ve yüksek değerlerindeki trendler ITA ile detaylı olarak incelenebilmektedir (Kisi, 2015 ; Şen, 2012). ITA yöntemi dünya çapında iklimsel, meteorolojik ve hidrolojik veri zaman serilerindeki eğilimleri tespit etmede güvenilirdir. Bu yöntemi uygularken öncelikle seçilen hidro-meteorolojik zaman serisinin iki eşdeğer parçaya bölünmesi ve her bir alt serinin bağımsız olarak büyükten küçüğe doğru sıralanması gerekir. İkinci adımda, alt dizinin ilk yarısı X eksenine, ikinci yarısı ise Y eksenine yerleştirilir. Elde edilen diyagramda hidro-meteorolojik serinin anlamlı bir trend olmadığı verilerin 45 derecelik doğrusu üzerinde toplanmıştır. 45 derece çizgisinin altında veri toplanması ise azalan trend, artan trendlerin toplanmasıdır (Şen, 2012- 2014; Katipoğlu, 2022).

Bir yerden diğerine değişen veya değişen sıcaklık modellerinin daha iyi görselleştirilmesi için, tek tek aylar için mekansal haritalar ve sıcaklık modeli değişimlerini vurgulayan karşılaştırmalı analizler kullanılır. Araştırmacılar genellikle zaman serisi verilerindeki kalıpları tespit etmek için genellikle MK eğilim testi olarak bilinen MK testini kullanır. MK testi, bir zaman serisi veri kümesinin monotonik bir

eğilim (yani sürekli olarak artan veya düşen bir model) sergileyip sergilemediğini tanımlar. MK testi bir trendin boyutunu ve yönünü ölçer ve trendin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını belirtmek için bir p değeri sunar. Küçük bir p değeri, bir eğilimin güçlü kanıtını gösterirken, büyük bir p değeri böyle bir eğilimi göstermez (Thi ve diğerleri, 2023). SS tahmincisi, zaman serisi verilerinin eğilimini veya eğimini değerlendirmek için parametrik olmayan bir tekniktir. Normal olmayan veya aykırı verilerle iyi performans gösteren etkili bir yöntemdir. SS, olası tüm ikili eğimlerin ortalamasını alarak bir çizginin eğimini ölçer. SS tahmincisinin, verinin dağılımı hakkında varsayımlarda bulunmadan trendin genel yönünü yakalama yeteneği ve aykırı değerlere karşı direnci gibi diğer yöntemlere göre avantajları vardır (Amani ve Shafizadeh-Moghadam, 2023). SS tahmincisi bir eğilimin genliğini ve yönünü tahmin etmek için kullanılabilir (Kumar ve diğerleri, 2023).

Sıcaklık eğilimlerinin dinamiklerini anlamak, iklim değişikliğinin bölgesel ölçekteki etkilerini değerlendirmek için hayati öneme sahiptir. Literatüre bakıldığında çalışmanın konusu olarak seçilen ITA, testinin meteorolojik verilerdeki değişimi ortaya çıkarmada yaygın olarak kullanıldığı sonucuna varılmıştır. Bu bağlamda, bu çalışma, 1982'den 2021'e kadar sıcaklık değişikliklerinin mekansal-zamansal dağılım modellerini araştırmak için İç Anadolu (Türkiye) bölgesindeki Kayseri ilinin sıcaklık değerlerinin mekansal-zamansal eğilimlerini incelemektir. Bu amaçla, sıcaklık verilerinin zaman içindeki değişimini ve bölgesel dağılımını belirlemek için Yenilikçi Trend Analizi (ITA) yöntemi kullanılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışma Alanı

Kayseri, İç Anadolu Bölgesi'nin en kalabalık ve gelişmiş şehirlerinden biridir. Şehir, Erciyes Dağı'nın eteğinde kurulmuş, tarihi ve turistik yerleri, kale çarşısı, ikram kültürü ve misafirperverliği ile ünlüdür. Kayseri'nin nüfusu, Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2022 verilerine göre yaklaşık 1.441.523 kişidir (TUİK, 2023). İç Anadolu'nun güney bölümü ile Toros Dağları'nın yaklaştığı Orta Kızılırmak bölümünde yer alır ve 16 ilçeden oluşur. Toplam yüzölçümü 17.170 km² olan Kayseri ilinde kilometrekareye 84 insan düşmektedir. Kayseri'nin iklimi, karasal iklim özellikleri gösterir. Kışları soğuk ve kar yağışlı, yazları ise sıcak ve kuraktır. 1927 – 2022 yılları arasında şehirdeki ortalama sıcaklık 12 °C, en yüksek sıcaklık, Ağustos ayında ortalama 23.5 °C'dir. En düşük sıcaklık ise Ocak ayında ortalama 0.2 °C'dir. Bu yıllar arasında en yüksek sıcaklık 41.0°C ile 27.07.2012, en düşük sıcaklık ise -24.9 °C ile 05.01.1942 tarihinde ölçülmüştür (MGM, 2023).

Çalışma alanı olan Kayseri ilinin haritası Şekil 1 ve koordinatları Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kayseri ilinin konumu

Tablo 1. Çalışma alanını temsil eden ilin koordinat ve yükseklik değerleri

No	İnceleme alanı	Yükseklik (m)	Enlem (N)	Boylam (E)	Dönem
1	Kayseri	1576.64	38.486	35.486	1982-2021

Bu çalışmada kullanılan yağış verileri, NASA POWER Projesi'nin 2023/06/18 tarihli Aylık 2.0.0 versiyonundan elde edilmiştir (NASA Langley Araştırma Merkezi, 2023).

Yöntem

Mann-Kendall (MK) trend analizi, bir zaman serisinin zaman içinde artan, azalan veya değişmeyen bir trend sergileyip sergilemediğini belirlemek için kullanılan bir istatistiksel yöntemdir. MK, parametrik olmayan bir testtir, yani belirli bir dağılım varsayımı yapmaz. Bu özellik, testin geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır (Chattopadhyay ve diğerleri, 2012; Douglas ve diğerleri, 2000). Mann-Kendall testi, hidroloji, meteoroloji, çevre bilimleri ve finans gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu test, uzun vadeli eğilimleri belirlemede ve zaman içindeki değişimleri analiz etmede kullanışlı bir araçtır. Mann-Kendall test istatistiğinin hesaplanması ile ilgili denklem aşağıdaki sunulmuştur (Kendall, 1948; Mann, 1945; Sneyers, 1991).

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

Denklemden;

n veri noktası sayısını temsil eder. x_i ve x_j sırasıyla i ve j ($j > i$) zaman serilerindeki veri değerleridir, ve $\text{sgn}(x_j - x_i)$ aşağıdaki gibi tanımlanan işaret fonksiyonunu ifade eder:

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

MK testi, $i=1,2,\dots,n-1$ sınıflarından x_i sınıflarına ve $j=i+1,2,\dots,n$ sınıflarından x_j sınıflarının zaman serilerine uygulanabilir.

Varyans şu şekilde hesaplanır:

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{i=1}^m t_i(t_i-1)(2t_i+5)}{18} \quad (3)$$

Burada;

n veri noktalarının sayısını, m bağlı grupların sayısını ve t_i i içindeki bağların sayısını temsil eder. Örneklem büyüklüğünün 10'dan ($n > 10$) büyük olduğu durumlarda, standart normal test istatistiği Z_S Denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$Z_S \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}}, & \text{if } S > 0 \\ 0, & \text{if } S = 0 \\ \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}}, & \text{if } S < 0 \end{cases} \quad (4)$$

Z_S 'nin değeri pozitifse artan eğilimleri, Z_S negatifse azalan eğilimleri gösterir. Eğilimleri test etmek için belirli bir düzeyde α önem derecesi gerçekleştirilir. p değeri (olasılık), bir sonucun istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını ve herhangi bir fark için kanıt düzeyini belirlemek için kullanılan değerdir (Dawson ve Trapp, 2004). MK analizi, yıllar arasında bir eğilim olup olmadığını görmek için bir konum için k yıllık yağış verilerini test eder. Burada iki hipotez kurulur: H_0 ve H_1 . H_0 hipotezi sıfır modeli test

eder, yani yağış verilerinde hiçbir eğilimi temsil etmez. H_1 'deki ifade, yıllar arasındaki yağış verileri arasında bir eğilim olduğunu gösterir. Buna göre;

$p > \alpha$ (0.05) olduğunda, H_0 hipotezi kabul edilir veya H_1 hipotezi reddedilir.

$p < \alpha$ (0.05) olduğunda, H_1 hipotezi kabul edilir veya H_0 hipotezi reddedilir. Bu çalışmada anlamlılık düzeyi $\alpha = 0.05$ kullanılmıştır. %5 anlamlılık düzeyinde, eğilim olmadığına dair sıfır hipotez reddedilir ($|Z_s| > 1.96$).

SS testi doğrusal bir eğilim varsayar ve zaman değişiminin büyüklüğünü temsil eder. SS, aykırı değerlerden ve veri hatalarından etkilenmediği için doğrusal regresyona göre bir avantaja sahiptir. Doğrusal regresyona kıyasla daha sağlamdır. Bir dizi N veri çifti için SS denklemi aşağıdaki gibi yazılır (Sen, 1968).

$$Q_i = \frac{x_j - x_k}{j - k} \quad (5)$$

Burada;

X_j ve X_k , sırasıyla j ve k ($j > k$) zamanlarındaki verilerin değerleridir. Veri sayısı zaman periyodu başına yalnızca bir ise, $N = n(n - 1)/2$, burada n zaman periyotlarının sayısıdır. Bir veya daha fazla zaman diliminde birden fazla gözlem varsa, $N < n(n - 1)/2$ 'dir. Q_i 'nin değerleri en küçüğünden en büyüğüne doğru sıralanır ve n değerlerinin ortalaması veya Sen'in tahmincisinin eğimi şu şekilde hesaplanır:

$$Q_{med} = \begin{cases} Q_{[(n+1)/2]}, & n \text{ tek ise} \\ \frac{Q_{[\frac{n}{2}]} + Q_{[\frac{n+2}{2}]}}{2}, & n \text{ çift ise} \end{cases} \quad (6)$$

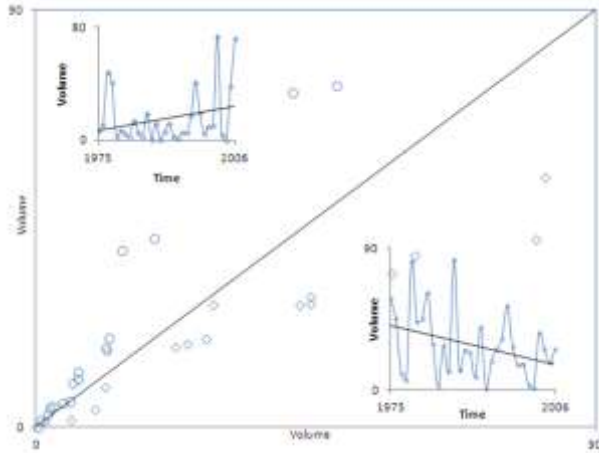
Q_{med} sembolü veri trendini yansıtırken, değeri trendin dikliğini gösterir. Medyan eğimin istatistiksel olarak sıfırdan farklı olup olmadığını belirlemek için, belirli bir olasılıkla Q_{med} için bir güven aralığı elde edilmesi gerekir. Zaman eğimi için güven aralığı aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Gilbert, 1987).

$$C_\alpha = Z_{1-\alpha/2} \sqrt{Var(S)} \quad (7)$$

Burada;

$Var(S)$ Denklem (3)'te tanımlanır ve standart normal dağılım tablosundan $Z_{1-\alpha/2}$ elde edilir. Daha sonra $M_1 = (N - C_\alpha)/2$ ve $M_2 = (N + C_\alpha)/2$ hesaplanır. Güven aralığının alt ve üst sınırları, Q_{min} ve Q_{max} , N sıralı eğim tahminlerinin M_1 -inci en büyük ve (M_2+1) -inci en büyüğüne karşılık gelir. M_1 bir tamsayı değilse, alt sınır buna göre enterpolasyon yapılır. Benzer şekilde, M_2 bir tamsayı değilse, üst sınır enterpolasyonludur.

Yenilikçi Trend Analizi ise, Şen (2012) tarafından koordinat sisteminin 1:1 doğrusunu kullanan bir trend analizi yöntemi ortaya atılmıştır. Bu yöntem, bu çizgiye yakın bölgelerdeki net eğilimlerin belirlenmesine odaklanmaktadır. 1:1 çizgisinin her iki tarafındaki üçgen bölümler trend hakkında değerli bilgiler içermektedir (Şekil 2). Başlangıç olarak zaman serisi verileri iki eşit boyutlu gruba bölünür. Birinci grup zaman serisinin başlangıcından orta noktasına kadar olan verileri, ikinci grup ise orta noktadan sonra oluşan verileri içermektedir. Daha sonra her iki veri grubu da artan düzende sıralanır. İlk veri kümesi x eksenini boyunca, ikinci veri kümesi ise y eksenini boyunca çizilir. Son olarak dağılım diyagramının ortasından 1:1 oranında bir çizgi çizilir. Dağılım diyagramı 1:1'den daha düşük bir oran verdiğinde, bu bir düşüş eğilimine işaret eder. Tersine, eğer oran 1:1'den büyükse, bu durum yükseliş eğilimine işaret etmektedir.



Şekil 2. ITA ile artan ve azalan trend gösterimi (Saplıoğlu, 2015)

Şen (2017) tarafından önerilen Denklem 8 kullanılarak hesaplanan ITA eğimi trendin büyüklüğünü göstermektedir.

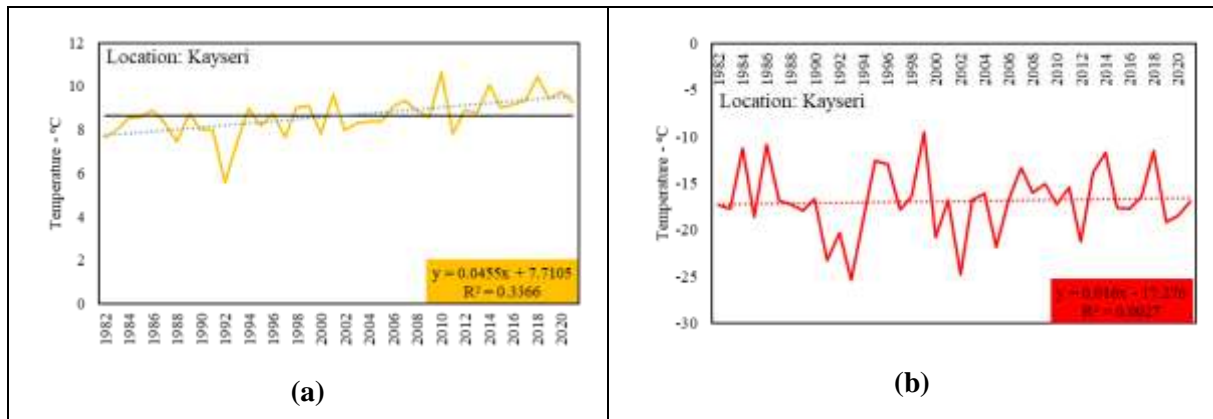
$$S_{ITA} = \frac{2(\bar{x}-\bar{y})}{n} \quad (8)$$

Burada;

n, zaman serisinin veri uzunluğu ve x (y) birinci (ikinci) yarı zaman serisi ortalamasıdır.

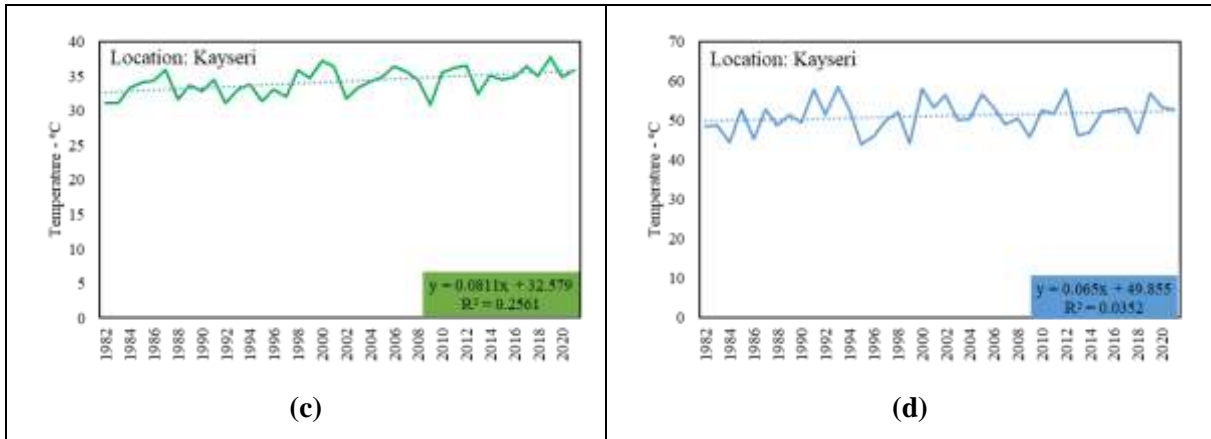
BULGULAR VE TARTIŞMA

İç Anadolu Bölgesi'nde konumlanmış olan Kayseri ili için uzun yıllara yayılan sıcaklık verileri Şekil 3'te grafikleştirilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre, sıcaklık değerlerindeki değişimler incelendiğinde, yıllara bağlı olarak en yüksek R^2 değeri 0.3666 ile ortaya çıkmıştır. Bu durum, sıcaklık değerlerinin zaman içindeki değişimini açıklama gücünün yüksek olduğunu göstermektedir. Öte yandan, minimum sıcaklık değerlerinde elde edilen R^2 değeri ise 0.0027 olarak belirlenmiştir. Bu durum minimum sıcaklık değerlerinin daha düşük bir açıklama gücüne sahip olduğunu işaret etmektedir. Bulgular, genel olarak yıllara göre ortalama sıcaklık değerlerinde bir artış eğilimi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, minimum sıcaklık değerlerindeki farklılıklara rağmen, istatistiksel açıdan belirgin bir yükseliş veya düşüş eğilimi gözlemlenmemiştir. Bu durum, şehirdeki minimum sıcaklık seviyelerinin istikrarlı bir seyir izlediğini veya belirgin bir eğilim göstermediğini düşündürülebilir.



(a)

(b)



Şekil 3. Kayseri ilinin yıllara göre sıcaklık değerleri (a: Yıllara Göre; b: Minimum Sıcaklık; c: Maksimum Sıcaklık; d: Sıcaklık Aralıkları)

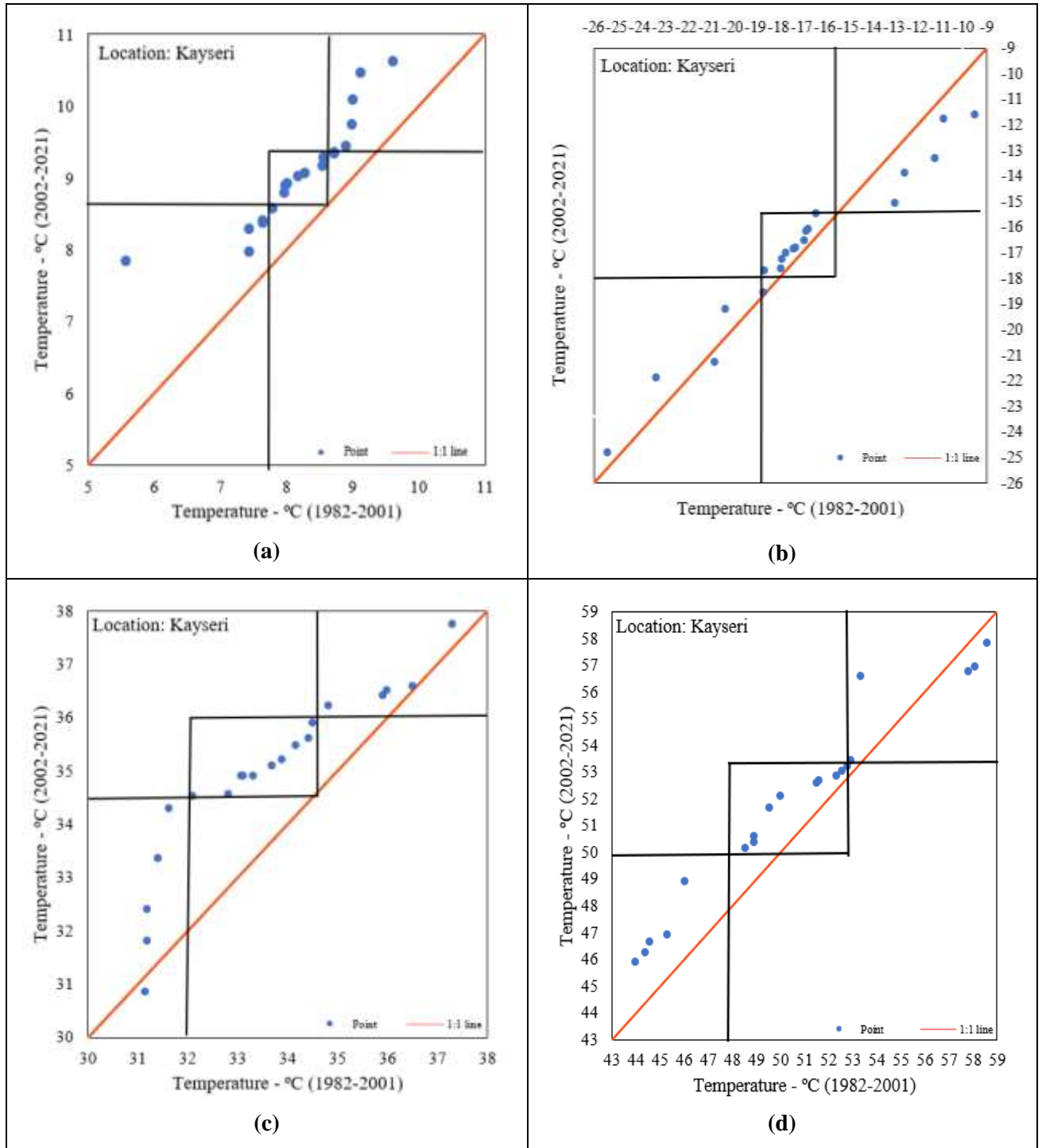
Kayseri ilindeki sıcaklık verileri, Mann-Kendall ve Sen's Slope yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur. Bu analizlere göre, 2 metre yükseklikteki sıcaklık değerlerine göre Mayıs, Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında istatistiksel olarak anlamlı ve artış yönünde bir trendin varlığı gözlemlenmektedir. Diğer aylarda ise belirgin bir trend saptanmamıştır.

Ortalama sıcaklık ve kış mevsimi dışındaki diğer mevsimlerde de pozitif yönlü bir trend tespit edilmiştir. Bu durum, il genelinde sıcaklık değerlerinde artış eğilimi olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, yer sıcaklıkları değerleri de bu sonuçları desteklemektedir. Ocak ayı sıcaklıklarında ise herhangi bir trend saptanmamıştır, ancak diğer aylara göre sıcaklıklarda bir düşüş eğilimi gözlenmiştir. Bu, Ocak ayının diğer aylara kıyasla daha farklı yönde bir sıcaklık seyri sergilediğini göstermektedir. Genel olarak, yapılan analizler, belirli aylarda ve mevsimlerde sıcaklık trendlerinin varlığına dair önemli bulgular sunmaktadır.

Tablo 2. Kayseri ilindeki sıcaklıkların Mann Kendall ve Sen's Slope değerleriyle birlikte trendin varlığı

+2 m. Yükseklikteki Sıcaklık							Yer Sıcaklığı								
Zaman	Sıcaklık	%95 CI		Zs value	p value	Sen's Slope	Trend	Zaman	Sıcaklık	%95 CI		Zs value	p value	Sen's Slope	Trend
		Alt Sınır	Üst Sınır							Alt Sınır	Üst Sınır				
Ocak	-2.973	3.76500	-2.1797	-0.361	0.718	-0.012	YOK	Ocak	-3.811	-4.748	-2.873	-0.454	0.650	-0.012	YOK
Şubat	-1.655	-2.4434	-0.8671	1.957	0.050	0.068	YOK	Şubat	-2.004	-2.864	-1.144	1.643	0.100	0.061	YOK
Mart	2.271	1.6065	2.9345	1.666	0.096	0.042	YOK	Mart	2.569	1.882	-3.256	1.689	0.091	0.044	YOK
Nisan	7.533	6.9647	8.1013	0.885	0.376	0.023	YOK	Nisan	8.196	7.656	8.735	1.014	0.311	0.024	YOK
Mayıs	12.269	11.8426	12.6954	2.051	0.040	0.044	VAR	Mayıs	13.080	12.658	13.501	2.412	0.016	0.045	VAR
Haziran	16.379	16.0317	16.7263	3.379	0.001	0.050	VAR	Haziran	17.574	17.166	17.980	3.600	0.000	0.062	VAR
Temmuz	19.746	19.2817	20.2308	3.367	0.001	0.071	VAR	Temmuz	21.395	20.886	21.903	3.577	0.000	0.080	VAR
Ağustos	20.064	19.5082	20.6198	3.041	0.002	0.075	VAR	Ağustos	21.842	21.248	22.434	3.058	0.002	0.088	VAR
Eylül	16.295	15.7520	16.8385	1.200	0.230	0.023	YOK	Eylül	17.319	16.768	17.870	1.456	0.145	0.039	YOK
Ekim	10.390	9.8493	10.9312	1.771	0.077	0.046	YOK	Ekim	10.418	9.906	10.929	1.876	0.061	0.050	YOK
Kasım	3.789	3.1454	4.4331	1.596	0.110	0.044	YOK	Kasım	3.013	2.414	3.608	1.410	0.159	0.041	YOK
Aralık	-1.000	-1.6795	-0.3195	1.165	0.244	0.026	YOK	Aralık	-1.885	-2.633	-1.136	0.827	0.408	0.025	YOK
Ortalama	8.643	8.3495	8.9355	4.242	0.000	0.044	VAR	Ortalama	8.975	8.646	9.304	3.973	0.000	0.047	VAR
Kış	-1.876	-2.4152	-1.3363	1.643	0.100	0.027	YOK	Kış	-2.567	-3.193	-1.938	1.363	0.173	0.026	YOK
İlkbahar	7.358	6.9907	7.7248	2.412	0.016	0.036	VAR	İlkbahar	7.948	7.563	8.334	2.505	0.012	0.041	VAR
Yaz	18.730	18.3675	19.092	4.264	0.000	0.066	VAR	Yaz	20.270	19.859	20.681	4.346	0.000	0.077	VAR
Sonbahar	10.158	9.7862	10.5303	2.855	0.004	0.041	VAR	Sonbahar	10.250	9.8819	10.618	2.878	0.004	0.043	VAR

Kayseri ilinin sıcaklık değerlerinin yenilikçi trend analizi grafikleri Şekil 4'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamalara göre, ortalama ve maksimum sıcaklıklarda (düşük, ortanca ve yüksek sıcaklıklarda) pozitif, yani artış eğiliminde bir trendin varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, bu sıcaklık kategorilerinde zamanla bir artış olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, minimum sıcaklık ve sıcaklık aralığı değerlerinde ise düşük ile ortanca sıcaklıklarda bir artış eğilimi gözlenirken, yüksek sıcaklıklarda azalış yönünde bir trendin varlığı gözlemlenmektedir. Bu durum, özellikle yüksek sıcaklık aralığına sahip günlerde sıcaklıklarda bir düşüş eğilimi olduğunu işaret etmektedir. Yenilikçi trend analizi grafikleri, Kayseri ilindeki sıcaklık değişimlerinde belirgin eğilimleri ortaya koymakta olup, farklı sıcaklık kategorilerindeki trendleri ayrıntılı bir şekilde değerlendirmektedir.



Şekil 4. Kayseri ilinin sıcaklık değerlerinin yenilikçi trend analizi grafikleri

Kayseri ilindeki sıcaklık değerlerinin yenilikçi trend analizi ile Mann-Kendall ve Sen's Slope analizleri sonuçları Tablo 3'te sunulmuştur. Bu analizlere göre, 2 metre yükseklikteki sıcaklık (T2M), yer sıcaklığı (TS), ve 2 metre yükseklikteki maksimum sıcaklık (T2M_Max) verilerinde hem yenilikçi trend analizi hem de Mann-Kendall ile Sen's Slope analizleri sonuçlarına göre artış yönünde bir trendin varlığı belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, bu sıcaklık ölçümlerinde zaman içinde sıcaklık değerlerinde artış eğilimi gözlemlenmektedir. Öte yandan, 2 metre yükseklikteki minimum sıcaklık (T2M_Min) değerlerinde ise her iki analiz türünde de belirgin bir trend tespit edilmemiştir. Bu durum, minimum sıcaklık değerlerinde zaman içinde belirgin bir değişiklik olmadığını veya istatistiksel olarak anlamlı bir

trendin oluşmadığını göstermektedir. Genel olarak, yapılan analizlere göre, Kayseri ilindeki sıcaklık değerlerinin çoğunda artış yönünde bir eğilim olduğu gözlemlenmektedir.

Tablo 3. Kayseri ilindeki sıcaklık değerlerinin yenilikçi trend analizi ile Mann Kendall ve Sen's Slope analizleri sonuçları

Parameter	Innovative Trend Analysis					Mann-Kendall and Sen's slope analysis				
	Slope	Upper Confidence Limit at 95%	Lower Confidence Limit at 95%	Decision	Direction of Trend	MK (z)	p	Sen's Slope	Decision	Direction of Trend
T2M	0.0432	0.0063	-0.0063	YES	↑	4.2424	0	0.0435	YES	↑
TS	0.0473	0.0069	-0.0069	YES	↑	3.973	0	0.0471	YES	↑
T2M_Min	0.0016	0.0122	-0.0122	NO	○	0.4777	0.6328	0.0175	NO	○
T2M_Max	0.0628	0.0136	-0.012	YES	↑	3.4142	0	0.0846	YES	↑

Sonuçlar

Bu çalışmada, Türkiye' nin İç Anadolu bölgesinde yer alan Kayseri kentindeki sıcaklık verilerinin 1982-2021 (19 yıl) dönemi için aylık ve yıllık eğilimleri, mekansal-zamansal değişim analizinin temel parametrelerini elde etmek amacıyla, yenilikçi trend (ITA) metodolojisi kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışmadan, Kayseri ili için yıllık sıcaklık trend analizinin pozitif bir trend ve istatistiksel anlamlılık gösterdiği sonucuna varılabilir.

Ortalama sıcaklıkların Kayseri'de arttığına dair güçlü veri ve analizler bulunmasına rağmen, bu eğilim yerden 2 metre yükseklikteki minimum sıcaklıklarda ve sıcaklık aralıkları benzer şekilde görünmemektedir. Bu sonuçlar, iklim değişikliği etkilerini incelemek ve bölgeler arasındaki farklılıkları anlamak için daha fazla araştırma yapılması gerektiğini önermektedir. Ay bazlı sıcaklık artışına bakıldığında Ocak ayı dışındaki tüm aylarda artış tespit edilmiştir. . Bu nedenle çalışma, sıcaklık değişkenliğinin daha fazla izleme tekniği gerektirdiğini ve bunun insan sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için artan sıcaklık eğiliminin dikkate alınması gerektiğini önermektedir. Kayseri ili için 1982 ile 2021 yılları arasındaki sıcaklıkları değerlendirildiğinde, ilk 30 yılı son 10 yıldan ayırarak artışların analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda, yer sıcaklıkları için %13.14 (1.142 °C) ve yerden 2 metre yükseklikteki sıcaklıklar için %12.33'lük (1.034 °C) artış gözlemlenmiştir. Yer seviyesindeki sıcaklık ile yer seviyesinden 2 metre yükseklikteki sıcaklık arasındaki genişleyen fark, Kayseri ili için yıllar içinde daha fazla kentleşmeye maruz kaldığını göstermektedir. Bu aylar içinde Mayıs'tan Ağustos ayına kadar dahil olmak üzere anlamlı bir trend olduğunu diğer aylarda ise trendin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Sunulan çalışma, toprak verimliliği, tarım, su yapılarının ve enerji santrallerinin inşaatı, tasarımı ve fizibilite değerlendirmesi için uygun yer ve iklim koşullarının yorumlanmasına katkı sağlayacaktır.

Kaynaklar

Adelodun, B., Odey, G., Cho, H., Lee, S., Adeyemi, K.A., & Choi, K.S. (2022). Spatial-temporal variability of climate indices in Chungcheong provinces of Korea: Application of graphical innovative methods for trend analysis. *Atmospheric Research*, 280: 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106420>

Ahmad, I., Zhang, F., Tayyab, M., Anjum, M.N., Zaman, M., Liu, J., Farid, H.U., & Saddique, Q. (2018). Spatiotemporal analysis of precipitation variability in annual, seasonal and extreme values over upper Indus River basin. *Atmos. Res.* 213:346–360. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.06.019>

Amani, S., & Shafizadeh-Moghadam, H. (2023). A review of machine learning models and influential factors for estimating evapotranspiration using remote sensing and ground-based data. *Agricultural Water Management*, 284: 108324. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108324>

Birpınar, M.E., Kızıloz, B., & Şişman, E. (2023). Classic trend analysis methods' paradoxical results and innovative trend analysis methodology with percentile ranges. *Theoretical and Applied Climatology*, 153:1–18. <https://doi.org/10.1007/s00704-023-04449-6>

- Caloiero, T., Coscarelli, R., & Ferrari, E. (2020). Assessment of seasonal and annual rainfall trend in Calabria (southern Italy) with the ITA method. *Journal of Hydroinformatics* 22 (4): 738–748. <https://doi.org/10.2166/hydro.2019.138>
- Chattopadhyay, G., Chakraborty, P. & Chattopadhyay, S. (2012). Mann–Kendall trend analysis of tropospheric ozone and its modeling using ARIMA. *Theor Appl Climatol* 110, 321–328. <https://doi.org/10.1007/s00704-012-0617-y>
- Chen, J., Wu, X.D., Finlayson, B.L., Webber, M., Wei, T.Y., Li, M.T., & Chen, Z.Y. (2014). Variability and trend in the hydrology of the Yangtze River, China: annual precipitation and runoff. *Journal of Hydrology*, 513: 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.044>
- Cui, L., Wang, L., Lai, Z., Tian, Q., Liu, W., & Li, J. (2017). Innovative trend analysis of annual and seasonal air temperature and rainfall in the Yangtze River Basin, China during 1960–2015. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 164:48–49. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2017.08.001>
- Dawson, B., & Trapp, R.G. (2004). *Basic & Clinical Biostatistics*. McGraw Hill Professional.
- Douglas, E. M., R.M. Vogel, & C.N. Kroll. (2000). "Trends in floods and low flows in the United States: impact of spatial correlation." *Journal of hydrology* 240:1-2, 90-105. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00336-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00336-X)
- Felix, M.L., Kim, Y., Choi, M., Kim, J.-C., Do, X.K., Nguyen, T.H., & Jung, K. (2021). Detailed Trend Analysis of Extreme climate Indices in the Upper Geum River Basin. *Water*, 13(22): 1-22. <https://doi.org/10.3390/w13223171>
- Katipoğlu, O.M., (2022). Analysis of spatial variation of temperature trends in the semiarid Euphrates basin using statistical approaches. *Acta Geophysica*, 70:1899–1921. <https://doi.org/10.1007/s11600-022-00819-2>
- Kendall, M.G., (1975). Rank correlation measures, vol 202. Charles Griffin Inc., London, 15
- Kisi, O., (2015). An innovative method for trend analysis of monthly pan evaporations. *J Hydrol* 527:1123–1129. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.06.009>
- Kumar, A., Kumar, S., Rautela, K.S., Kumari, A., Shekhar, S., & Thangavel, M. (2023). Exploring temperature dynamics in Madhya Pradesh: a spatial-temporal analysis. *Environ Monit Assess* (2023) 195:1313. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11884-5>
- Kumar, Y., & Kumar, A. (2020). Spatiotemporal analysis of trend using nonparametric tests for rainfall and rainy days in Jodhpur and Kota zones of Rajasthan (India). *Arab. J. Geosci.* 13: 691. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05687-y>
- Li, X., Wang, X., & Babovic, V. (2018). Analysis of variability and trends of precipitation extremes in Singapore during 1980–2013. *Int. J. Climatol.* 38:125–141. <https://doi.org/10.1002/joc.5165>
- Mann, H.B., (1945). Nonparametric tests against trend. *Econometrica J Econ Soc* 13(3):245–259 <https://doi.org/10.2307/1907187>
- MGM (2023). İllerimize Ait Genel İstatistik Verileri, <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=A>
- Mohammad, P., & Goswami, A. (2022). Exploring different indicators for quantifying surface urban heat and cool island together: a case study over two metropolitan cities of India. *Environ Dev Sustain.* <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02509-x>
- Mohammad, P., Goswami, A., & Bonafoni, S. (2019). The impact of the land cover dynamics on surface urban heat island variations in semi-arid cities : a case study in Ahmedabad city, India, using multi-sensor/source data. *Sensors*, 19(17):1-20. <https://doi.org/10.3390/s19173701>
- Mohammad, P., & Goswami, A. (2021). A spatio-temporal assessment and prediction of surface urban heat island intensity using multiple linear regression techniques over Ahmedabad City. *Gujarat J Indian Soc Remote Sensing*, 49(5):1091–1108. <https://doi.org/10.1007/s12524-020-01299-x>

- NASA Langley Research Center. (2019). Prediction Of Worldwide Energy Resource (POWER) Project: Monthly 2.0.0 version [Data set]. NASA Power. 18 June 2023, <https://power.larc.nasa.gov/>
- Natha, S., Mathew, A., Khandelwal, S., & Shekar, P.R. (2023). Rainfall and temperature Dynamics in four Indian states: A comprehensive spatial and temporal trend analysis. *Hydro Research* 6:247–254. <https://doi.org/10.1016/j.hydres.2023.09.001>
- Quan, N.T., Khoi, D.N., Hoan, N.X., Phung, N.K., & Dang, T.D. (2021). Spatiotemporal Trend Analysis of Precipitation Extremes in Ho Chi Minh City, Vietnam during 1980–2017. *Int. J. Disaster Risk Sci.* 12:131–146. <https://doi.org/10.1007/s13753-020-00311-9>
- Odey, G., Adelodun, B., Cho, G., Lee, S., Adeyemi, K.A., & Choi, K.S. (2022). Modeling the Influence of Seasonal climate Variability on soybean Yield in a Temperate Environment: South Korea as a Case Study. *Int. J. Plant Prod.* 16:209–222. <https://doi.org/10.1007/s42106-022-00188-2>
- Saphioğlu, K. (2015). A New methodology for trend analysis: A case study in Burdur and Isparta, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24: 3344-3351. <https://www.researchgate.net/publication/284168230>
- Sen, P.K., (1968). Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *J Am Stat Assoc*, 63(324):1379–1389. <https://doi.org/10.1080/01621459.1968.10480934>
- Sneyers, R. (1991). On the statistical analysis of series of observations. *On the Statistical Analysis of Series of Observations.*, No. 143. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19912451385>
- Şen, Z., (2017). Innovative trend significance test and applications. *Theor Appl Climatol* 127:939–947. <https://doi.org/10.1007/s00704-015-1681-x>
- Şen, Z., (2014) Trend identification simulation and application. *J Hydrol Eng* 19:635–642. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000811](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000811)
- Şen, Z., (2012). Innovative trend analysis methodology. *J Hydrol Eng* 17:1042–1046. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000556](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000556)
- Shiru, M.S., Shahid, S., Chung, E.-S., & Alias, N., (2019). Changing characteristics of meteorological droughts in Nigeria during 1901–2010. *Atmos. Res.* 223:60–73. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.03.010>
- Thi, N.Q., Govind, A., Le, M.H., Linh, N.T., Anh, T.T.M., Hai, N.K., & Ha, T.V. (2023). Spatiotemporal characterization of droughts and vegetation response in Northwest Africa from 1981 to 2020. *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science*, 26(3): 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.ejrs.2023.05.006>
- Tian, Q., Prange, M., & Merkel, U. (2016). Precipitation and temperature changes in the major Chinese river basins during 1957–2013 and links to sea surface temperature. *Journal of Hydrology*, 536: 208–221. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.048>
- Tsiotas, G., Mamara, A., Argiriou, A., & Tsoukala, A. (2021). Testing mean air temperature trends in southern Greece: a Bayesian approach. *Int. J. Climatol.* 4989-5015. <https://doi.org/10.1002/joc.7516>
- TÜİK. (2023). *Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları, 2022*, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=49685>
- Wang, L., Chen, Y., Niu, Y., Salazar, G., & Gon, W. (2017). Analysis of atmospheric turbidity in clear skies at Wuhan, Central China. *Journal of Earth Science* 28(4):729–738. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0756-2>
- Yu, M., Li, Q., Hayes, M.J., Svoboda, M.D., Heim, & R.R. (2014). Are droughts becoming more frequent or severe in China based on the Standardized Precipitation Evapotranspiration Index: 1951–2010?. *International Journal of Climatol.* 34: 545 – 558. <https://doi.org/10.1002/joc.3701>

**ENERGY AND EXERGY ANALYSIS OF PHOTOVOLTAIC THERMAL SYSTEM (PV/T)
ADDED TO ROOFS OF RESIDENCES**

Okan KON

Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir

İsmail CANER

Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir

ABSTRACT

In the study, energy and exergy analyses of the airflow photovoltaic thermal (PV/T) system, which was subsequently placed on the roofs of detached houses and used for both electricity generation and heating in the winter and cooling in the summer, were performed. It is accepted that the detached house is located in Balıkesir province. Solar radiation, outdoor temperature and wind speed of Balıkesir province were taken into consideration. With the air flow photovoltaic system installed later on the roofs of the houses, electricity is produced for the house and can be used for heating purposes in winter with the heat of the circulating air. In the study, the electrical energy and winter heating energy efficiency of the photovoltaic thermal (PV/T) system were determined. It was investigated how much of this energy obtained through exergy analysis could be used. Thus, the exergy analyzes will enable us to understand the exergy efficiency, which is the real efficiency of the photovoltaic thermal (PV/T) system. The absorptivity, transmissivity, emissivity of the surface, the absorber plate feature, the insulation layer feature, the feature of the solar cells and airspeed, the feature of the airflow, the features of other materials in the panels, meteorological features such as outdoor solar radiation, outdoor temperature and wind speed are important parameters. Other parameters such as conduction, convection, radiation heat transfer occurring in the upper and inner parts of the PV panels were also examined. In the study, examinations were made taking into account meteorological parameters and features. Energy and exergy efficiencies were determined.

Keywords: Photovoltaic thermal (PV/T) systems, buildings heating, energy and exergy efficiency, energy needs of residences

INTRODUCTION

Due to the increases in the cost and demand of fossil fuels used in energy production and their effects on the environment, people have turned to alternative energy sources. Although solar energy has always attracted the attention of humanity as a clean and renewable energy source, the interest has increased recently [1]. Generally, these modules, when combined with thermal energy extraction unit where circulating fluid such as air or water is used to extract the heat, constitute the hybrid photovoltaic thermal (PVT) system [2]. PV/T systems are reliable and work on a noiseless environment [3]. Furthermore, life span of these systems is around 20 –30 years and maintenance costs are negligible. Depending on these attractive features and the impressive growth in the PV solar electricity industry [1], PV/T technology is expected to expand significantly in the near future.

Many research on the concept of PV/T has been analysed by many researchers both experimentally and numerically. Appropriate recommendations are made in order to improve PV/T performance and potential of this technology is evaluated [3]. Tiwari et al. investigated the PV system and noted that the overall exergy and thermal efficiency of an integrated photovoltaic thermal solar system (IPVTS) is maximum at the hot water withdrawal flow rate of 0.006 kg/s. The hourly net electrical power available from the system has also been analysed [4]. Sarhaddi et al. created a program in order to calculate the thermal and electrical parameters of a PV/T. The results of simulation are in good agreement with the experimental measurements noted in the previous literature. They found that the thermal efficiency, electrical efficiency and overall energy efficiency of PV/T air collector is about 17.18%, 10.01% and

45%, respectively [5]. Rejeb et al. examined the dynamic simulation of a photovoltaic collector. The effect of different parameters is investigated. Numerical results show that the thermal and electrical efficiencies significantly depend on the studied parameters. It is also found that, in terms of economy, the uncovered PV/T collector yield the best performance among others [6]. Rajoria et al. analysed the hybrid PVT array is a series and parallel combinations of PV modules. The overall thermal energy and exergy gain for Bangalore is analysed as highest in comparison to the other cities [7]. Adeli et al., in order to calculate the electrical parameters and electrical efficiency of PV/T air collector used an experimental setup for a typical PV/T air collector is built to measure its thermal and electrical parameters. The experimental validation of the used thermal and electrical models has been carried out by the measured data. It is observed that there is a good agreement between simulated and experimental results. Finally, the simultaneous optimization of the PV/T air collector has been carried out to maximize thermal and electrical efficiencies, simultaneously [8]. Fatih Bayrak [9] compared the whole PV/T collectors and found the highest overall exergy efficiency is for the M4 collector with natural convection and fins with 20.48%. The sustainability index (SI) values, which are a function of exergy efficiency, are higher in finned systems. Yaghoubirad et al. analysed six cities with six different climates were chosen from the United States. Based on energy and exergy, Phoenix, with a Bwh climate, has the highest electrical energy production and exergy output with 538.66 and 438.26 kWh. In terms of economy, Phoenix was also selected as the most economical city with the Levelized cost of energy of 0.2312 \$/kWh [10]. Mishra and Tiwari evaluate and compare the energy matrices of a hybrid photovoltaic thermal (HPVT) water collector under constant collection temperature mode with five different types of PV modules namely c-Si, p-Si, a-Si (thin film), CdTe and CIGS. The analysis is based on overall thermal energy and exergy outputs from HPVT water collector. The temperature dependent electrical efficiency has also been calculated under composite climate of New Delhi, India [11]. Ceylan et al. investigated the temperature and solar radiation in the environment where the panels are located. The results showed the effect of different outdoor air temperatures on the rear-panel heat transfer is minimal. When the air velocity was 5 m/s and the outdoor air temperature was 10-40 °C, the heat transfer in the Poly Crystal Solar panel was calculated as 11.6 W/m² K [12].

The aim of this study is to investigate the efficiency of pneumatic PV/T solar panels placed on the roof subsequently for Balıkesir province. For this, meteorological values such as outdoor wind speed, maximum solar radiation and temperature of Balıkesir province were taken into consideration. Energy and exergy efficiencies of pneumatic PV/T solar panels placed on the roof were determined. For this purpose, radiation, convection and conduction heat losses of the glass coating and insulation layers of the solar panels were calculated. Then, the properties of the electricity-producing silicon solar cells used in the study were determined and electricity production potentials depending on external meteorological parameters were found. Finally, the indoor heating capacity of the air passed through the solar panels was investigated.

2. METHOD AND MATERIAL

2.1. For PV/T outdoor convection heat transfer coefficient calculation

Maximum solar radiation is taken as 1000 W/m² (I_{max}). Outdoor wind speed and temperature for Balıkesir province, V_{atm} is taken as 6.6 m/s and T_{atm} is taken as 5.4°C [14].

$$h_{conv,atm} = 2.8 + 3.V \quad (1)$$

For PV/T outdoor radiation heat transfer coefficient;

$$T_{sky} = 0,0552 \cdot T_{atm}^{0,15} \quad (2)$$

$$h_{rad,atm} = \sigma \cdot \epsilon_{glass} (T_{glass} + T_{sky})(T_{glass}^2 + T_{sky}^2) \quad (3)$$

Here, T_{sky} is sky temperature, σ is stefen boztman constant, ϵ_{glass} is emissivity of glass and taken as 0.94.

2.2 Air duct convection and radiation heat transfer coefficients and Heat Loss Calculations

Forced convection heat transfer calculation; Nusselt number can be calculated as follows;

$$Nu = 0.664 \cdot Pr^{0,33} \cdot Re^{0,5} \quad (4)$$

Here, Prandtl number is taken as 0.7350, μ is dynamic viscosity and taken as $1.382 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, k_{air} is conduction heat transfer coefficient of air and taken as 0.024 W/m.K [15]. Here, Re is reynold number and can be calculated below formula;

$$Re = \frac{V_{atm} \cdot L}{\mu} \quad (5)$$

$$h_{conv,air} = \frac{Nu \cdot k}{L} \quad (6)$$

$$h_{rad,air} = \frac{\zeta \cdot (T_{pv} + T_{sky}) \cdot (T_{pv}^2 + T_{sky}^2)}{\frac{1}{\epsilon_{pv}} + \frac{1}{\epsilon_{glass}} - 1} \quad (7)$$

$$U_{glass} = \left[\frac{L_{glass}}{k_{glass}} + \frac{1}{h_{conv,air}} + \frac{1}{h_{rad,air}} \right]^{-1} \quad (8)$$

$$U_{ins} = \left[\frac{L_{ins}}{k_{ins}} + \frac{1}{h_{conv,air}} \right]^{-1} \quad (9)$$

$$(10)$$

$$q_{air \text{ duct}} = U_{glass} \cdot (T_{duct} - T_{atm})$$

$$q_{ins} = U_{ins} \cdot (T_{duct} - T_{atm}) \quad (11)$$

Here, ϵ_{pv} is emissivity of absorber layer and ϵ_{glass} is emissivity of glass coating. In the study, L_{glass} is the glass thickness and taken as 0.005m. k_{glass} is conduction heat transfer coefficient of glass and taken as 1 W/m.K. L_{ins} is the thickness and taken as 0.05m. k_{ins} is conduction heat transfer coefficient of insulation material and taken as 0.035 W/m.K (glass wool insulation material is used) [16].

2.3. PV/T efficiency and solar cell efficiency calculation

Properties of solar cell;

$$\eta_{SC} = \eta_v \cdot [1 - \beta \cdot (T_{SC} - 25)] \quad (12)$$

Here T_{SC} is ambient temperature and taken 20°C [16]. β is solar cell temperature coefficient at and taken as 0.0045 /K. In the study, solar cells are taken as crystal silicone. η_v is crystal silicone solar cell efficient

and taken 0.12. This study, transparency value for the PV module glass ζ_{SH} is taken as 0.90, Absorptivity of the solar cell ε_{SH} is taken as 0.95. The Packing factor δ_{SH} is taken 0.90.

PV efficiency can be calculated as follows;

$$\mu_{pv} = \mu_v \cdot \zeta_{SH} \cdot \varepsilon_{SH} \cdot \delta_{SH} \quad (13)$$

PV/T thermal efficiency;

$$q_T = q_{glass} + q_{ins} \quad (14)$$

$$\mu_{thermal} = \frac{q_T - E}{E} \quad (15)$$

Electricity production of solar cell;

$$E = I_{max} \cdot \eta_{SC} \cdot A \quad (16)$$

Total efficiency;

$$\mu_{PV/T} = \mu_{pv} + \mu_{thermal} \quad (17)$$

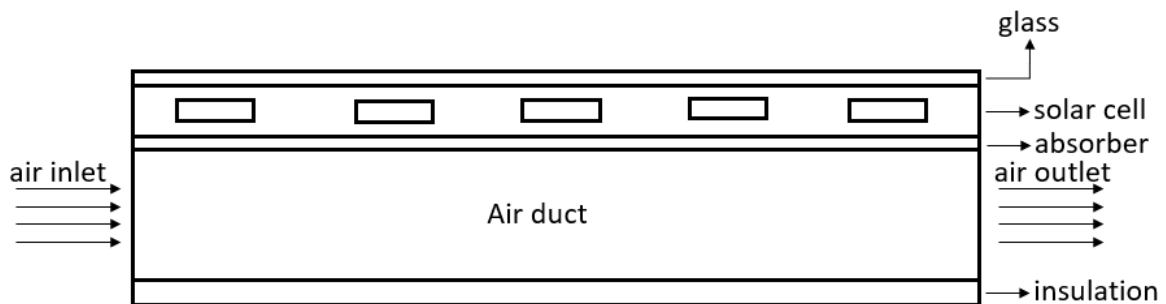


Fig. 1. Schematic diagram of PV solar cell [13]

2.4. Building heating air calculation

$$Q = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (18)$$

Here, \dot{m} is the flow rate of the heated air (kg/s), c_p is the specific heat of the air (kJ/kgK) and ΔT is the temperature difference of the indoor and outdoor air.

$$H_v = 0,33 \cdot n_h \cdot V_h \quad (19)$$

$$V_h = 0,7 \cdot V_{gross} \quad (20)$$

Here, V_{gross} is the gross volume of the building (taken as 300 m^3) and n_h is the hourly air change ratio (taken as 0.7 1/h) [17].

2.5. Exergy analysis

Thermal exergy can be calculated as follows;

$$Ex_{th} = q_T \cdot \left(1 - \frac{T_{\text{atm}}}{T_{\text{air,duct}}} \right) \quad (18)$$

Solar radiation exergy efficient;

$$Ex_{sun} = I_{\text{max}} \cdot \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{T_{\text{atm}}}{T_{\text{solar}}} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{T_{\text{atm}}}{T_{\text{solar}}} \right)^4 \right] \quad (19)$$

Total exergy efficient;

$$\mu_{Ex} = \frac{Ex_{th} - Ex_E}{Ex_{sun}} \quad (20)$$

Here, T_{solar} is solar temperature and taken as 6000 K . Ex_{th} is thermal exergy, Ex_E is solar cell exergy and Ex_{sun} is solar radiation exergy.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the study, the results obtained as a result of the energy and exergy efficiency calculations of PV/T, which are placed on the roof and used in both electricity generation and building heating for Balıkesir province:

PV/T electricity production potential is 100 W/m^2 . Glass and insulation layer total heat loss is 40.21 W/m^2 . The heat loss of glass coating is 30.66 W/m^2 and the heat loss of insulation layer is 55 W/m^2 . PV efficiency based on is calculated as 0.60 (60%). the crystal silicone solar cell is 0.10 (10%). Exergy efficiency, which is the actual efficiency of PV/T, was determined as 0.11 (11%).

As a result, for a building with 100 m^2 area, Air at a flow rate of 0.056 kg/s , passed through 3 PV/T panels at a speed of 6.6 m/s from an outdoor temperature of $5.4 \text{ }^\circ\text{C}$, can be heated to $10 \text{ }^\circ\text{C}$ and transferred into the building.

REFERENCES

- [1] Yıldız, A., and Güngör, A., Bir Düzlemsel Havalı Güneş Kolektörünün Matematiksel Modellenmesi. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 27(1), 13-22, 2007.
- [2] B. Agrawal and G. N. Tiwari, "An energy and exergy analysis of building integrated photovoltaic thermal systems," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 33, no. 7, pp. 649–664, Jan. 2011, doi: 10.1080/15567030903226280.
- [3] S. B. Riffat and E. Cuce, "A review on hybrid photovoltaic/thermal collectors and systems," *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 6, no. 3, pp. 212–241, Sep. 2011, doi: 10.1093/ijlct/ctr016.
- [4] A. Tiwari, S. Dubey, G. S. Sandhu, M. S. Sodha, and S. I. Anwar, "Exergy analysis of integrated photovoltaic thermal solar water heater under constant flow rate and constant collection temperature modes," *Appl Energy*, vol. 86, no. 12, pp. 2592–2597, 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.04.004.
- [5] F. Sarhaddi, S. Farahat, H. Ajam, A. Behzadmehr, and M. Mahdavi Adeli, "An improved thermal and electrical model for a solar photovoltaic thermal (PV/T) air collector," *Appl Energy*, vol. 87, no. 7, pp. 2328–2339, 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.01.001.

- [6] O. Rejeb, H. Dhaou, and A. Jemni, "Parameters effect analysis of a photovoltaic thermal collector: Case study for climatic conditions of Monastir, Tunisia," *Energy Convers Manag*, vol. 89, pp. 409–419, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.10.018.
- [7] C. S. Rajoria, S. Agrawal, and G. N. Tiwari, "Overall thermal energy and exergy analysis of hybrid photovoltaic thermal array," *Solar Energy*, vol. 86, no. 5, pp. 1531–1538, May 2012, doi: 10.1016/j.solener.2012.02.014.
- [8] M. M. Adeli, F. Sobhnamayan, S. Farahat, M. A. Alavi, and F. Sarhaddi, "Experimental performance evaluation of a photovoltaic thermal (PV/T) air collector and its optimization," *Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering*, vol. 58, no. 5, pp. 309–318, 2012, doi: 10.5545/sv-jme.2010.007.
- [9] F. BAYRAK, "Poroz Kanatçık İlaveli Hava Isıtımlı PV/T Kolektörünün Sürdürülebilirlik İndeksi ve Termodinamik Analizi," *International Journal of Pure and Applied Sciences*, vol. 7, no. 3, pp. 419–428, Dec. 2021, doi: 10.29132/ijpas.931021.
- [10] M. Yaghoubirad, N. Azizi, A. Ahmadi, Z. Zarei, and S. F. Moosavian, "Performance assessment of a solar PV module for different climate classifications based on energy, exergy, economic and environmental parameters," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 15712–15728, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.egy.2022.12.070.
- [11] R. K. Mishra and G. N. Tiwari, "Energy matrices analyses of hybrid photovoltaic thermal (HPVT) water collector with different PV technology," *Solar Energy*, vol. 91, pp. 161–173, May 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.02.002.
- [12] İ. Ceylan *et al.*, "Determination of the heat transfer coefficient of PV panels," *Energy*, vol. 175, pp. 978–985, May 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.03.152.
- [13] P. K. Pathak, P. Chandra, and G. Raj, "Comparative analysis of modified and convectional dual purpose solar collector: Energy and exergy analysis," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2019, doi: 10.1080/15567036.2019.1692974.
- [14] Data of the General Directorate of Meteorology for Balıkesir province.
- [15] Çengel Y., Ghajar A.J., *Isı ve Kütle Transferi Esaslar ve Uygulamaları*, 4.Basım, Palme Yayıncılık, ISBN: 9789339223199, Ankara, Türkiye, 2015.
- [16] TS 2164, Principles for the Preparation of the Projects of the Central Heatings Systems, Türk Standardı; Turkish Standards Institute: Ankara, Turkey, 2000
- [17] TS 825, Thermal Insulation Requirements for Buildings, Türk Standardı; Turkish Standard, Institute: Ankara, Turkey, 2013.

**ZEMİN İNCELEMELERİNDE GEOTEKNİK AÇIDAN GEO-RADAR KULLANIMI
USE OF GEO-RADAR IN GROUND INVESTIGATIONS FROM A GEOTECHNICAL
PERSPECTIVE**

Yüksek Lisans Öğrencisi, Murat KARADENİZ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Doç. Dr. Gamze BILGEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Alaplı MYO, İnşaat Bölümü, Türkiye

ÖZET

Yapıların inşa çalışmaları başlamadan önce, oturacağı arazideki zeminin incelenmesi, geoteknik özelliklerinin belirlenmesi ve tespit edilmesi halinde, olası sorunlara karşı gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir. Aksi durumlarda inşa edilen yapıda zaman içerisinde, zeminden kaynaklı hasarlar oluşabilmektedir. Üzerine yapı inşa edilmiş zeminlerde herhangi bir çalışma yapmak ise oldukça zor olmaktadır. Bu çalışmaları yapıya hiçbir zarar vermeden, tahribatsız bir şekilde gerçekleştirmek ise daha da zordur.

Geo-Radar tarama yöntemi veya Yer Radarı olarak bilinen yöntem tahribatsız bir şekilde yeraltının yüzeye yakın bölgelerini (40 metreye kadar) haritalandırmaya yardımcı olmaktadır. Geo-radar taraması GRP (Ground Penetrating Radar) olarak anılan cihaz aracılığı ile gerçekleştirilir. GRP jeofizik bilimi tabanlı bir ölçüm cihazıdır. Farklı frekanslardaki elektromanyetik dalgaların yüzeye gönderilmesi ve doğrudan, yansıtılarak veya kırılarak geri gelen dalgaların bir kayıtçıda kaydedilmesi şeklinde bir sistem ile çalışmaktadır. Bu kayıtlar bir radagram oluşturmaktadır. Radagram özel veri-işlem programına tabii tutularak çalışmanın yorumu yapılır. GRP tahribatsız ölçüm imkânı verdiği için, literatürde özellikle tarihi yapıların incelenmesinde tercih edildiği görülmektedir. Ayrıca, örneğin mermer sahsındaki süreksizliklerin, çatlakların belirlenmesi, yer altı maden taramaları gibi amaçlar ile kullanılmaktadır.

Bu çalışmada ise Geo-radar tarama yöntemi, yaygın kullanımından farklı olarak geoteknik çalışmalarda kullanılmak üzere veri temin edilmesi amacı ile kullanılmıştır. Çalışma, bir bina meydana gelen hasarların tespit edilmesi ve hasara sebep olan etmenlerin geoteknik açıdan belirlenmesi amacı ile yapılmış bir vaka analizidir.

Anahtar Kelimeler: Geo-Radar, GRP, Geoteknik, Hasar Tespit

ABSTRACT

Before the structure are built, it is necessary to examine the soil on the land where the structure will be built. After determining the geotechnical properties and identifying possible problems, necessary precautions must be taken. Otherwise, damage caused by the ground may occur in the constructed structure over time. It is very difficult to do any work on ground where buildings have been built. It is even more difficult to carry out these works in a non-destructive way without causing any damage to the structure.

The Geo-Radar scanning method or the method known as Ground Radar helps to map the underground areas close to the surface (up to 40 meters) in a non-destructive way. Geo-radar scanning is carried out through a device called GRP (Ground Penetrating Radar). GRP is a geophysical science-based measurement device. It works with a system in which electromagnetic waves of different frequencies are sent to the surface and the returning waves, either directly, reflected or refracted, are recorded in a recorder. These records form a radagram. The study is interpreted by subjecting it to the Radagram special data-processing program. Since GRP allows non-destructive measurement, it is seen in the literature that it is preferred especially in the examination of historical buildings. It is also used for

purposes such as identifying discontinuities and cracks in the marble bed, and underground mine surveys.

In this study, the Geo-radar scanning method was used, unlike its common use, to obtain data for use in geotechnical studies. The study is a case analysis conducted with the aim of detecting damages to a building and determining the factors causing the damage from a geotechnical perspective.

Keywords: Geo-Radar, GRP, Geotechnical, Damage Detection

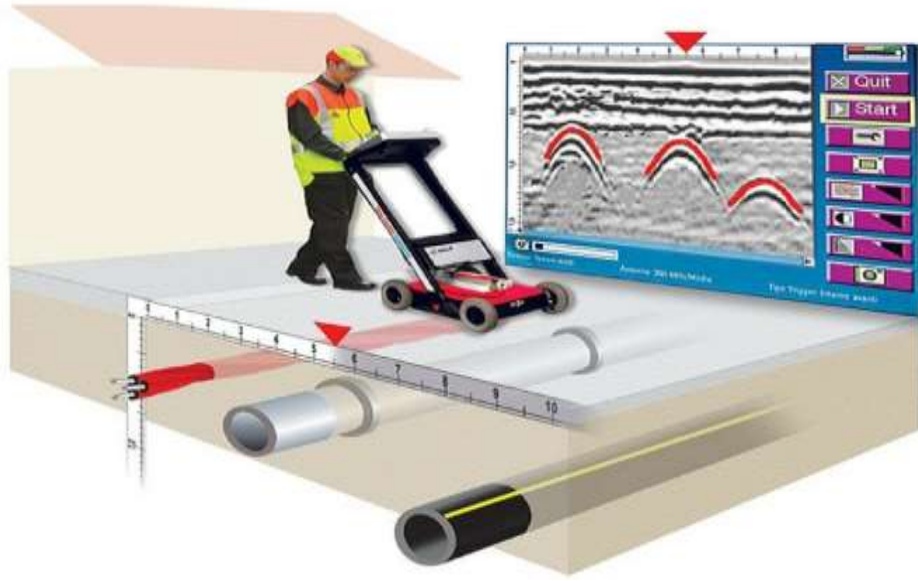
GİRİŞ

Zemin incelemelerinde, yapının oturacağı alan, binanın boyutlarına bağlı olmakla birlikte ortalama 20-25 metre derinlikte tanımlanır. Bu tanımlamada, yeraltı suyunun seviyesi, zemin sınıfı, zeminin içindeki boşluk durumları gibi zeminin fiziki yapısı ve zemini oluşturan jeolojik formasyon belirlenir. Bu fiziki tanımlamada zeminin tanımlamanın ardından, zeminin üzerine gelecek yükü güvenle taşıyıp taşıyamayacağı konusunda hesaplamalar gerçekleştirilmektedir (Altuntaş vd., 2022). Zemin üzerine gelecek yükler, zeminin taşıma kapasitesi üzerinde ise zemin iyileştirme yöntemleri arasında geoteknik mühendislerinin uygun gördüğü bir iyileştirme yöntemi uygulanır (Bilgen 2020a; Bilgen 2020b). Bu yöntemde zemindeki su ve boşluk oranları ve/veya herhangi bir yapılanma olup olmadığı, uygulanacak iyileştirme yöntemleri için önemli etmenlerdir (Bilgen, 2023).

Zemin özelliklerini belirlemek için yapılan arazi çalışmalarında geoteknik, jeofizik ve jeolojik yöntemler kullanılmaktadır. Sunulan bu çalışma kapsamında GPR (Ground Penetration Radar)/Yer radarı ele alınmaktadır. Yeraltı Radarı veya Georadar yöntemi, yakın yüzey araştırmalar için kullanılan yüksek frekanslı elektromanyetik alandan yararlanan jeofizik bir yöntemdir. GPR/Yer radarı, farklı frekanslardaki elektromanyetik dalgaların yüzeye gönderilmesi ve doğrudan, yansiyarak veya kırılarak geri gelen dalgaların bir kayıtçıda kaydedilmesi ile çalışan jeofizik etüt yöntemidir. Bu kayıtlar bir radagram oluşturmaktadır. Şekil 1’de bir örneği görülen Radagram, özel veri-işlem programına tabii tutularak çalışmanın yorumu yapılır. GPR/Yer radarı iki kısımdan oluşur, sistem (kayıtçı) ve anten. Farklı amaçlardaki çalışmalar için farklı frekanslarda antenler kullanılır. Diğer birçok jeofizik etüt yöntemine göre sığ bir yöntem olarak adlandırılır. Fakat yüksek frekanslarda çalıştığı için yüksek çözünürlükte sonuç verir. Zaman birimi nanosaniyedir. Sonuçlar üç boyutlu olarak görüntülenebilir. Ölçüm noktası sıklığı yer içinde araştırılması istenilen oluşumlara göre ayarlanır (Evren vd., 2012).

Geo-radar kullanımının avantajları şu şekilde sıralanabilir: Yer radarı yönteminde elektromanyetik dalganın frekansına bağlı olarak yeraltındaki cisimlerin derinlikleri ve geometrisi santimetre mertebesine kadar hassas bir şekilde tespit edilebilir; Yöntemin kullanımının kolay olması ve çok hızlı veri toplanabilir; Veri toplama sırasında çalışma alanında herhangi bir tahribat oluşturulabilir; Santimetre düzeyinde yüksek çözünürlüklü iki boyutlu (2B) ve üç boyutlu (3B) yer altı görüntülemesi yapılabilir.

Bu çalışmada kapsamında, bir arazi çalışması esas alınmaktadır. Çalışmada georadar, zemin iyileştirme yönteminin seçimi amacı ile kullanılmıştır. İnceleme yapılan alanın küçük olması, SPT (standart penetrasyon deneyi) gibi büyük bir kamyon ile çalışılmasına engel olduğundan, geo-radarın pratik ve çok yer kaplamayan bir cihaz olması avantajından yararlanılmış ve zemin altı tanımlama işlemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 1. Geo-radar kullanım görseli (URL-1)

YÖNTEM

Çalışma kapsamında ilk olarak hasarlı bir binanın incelemesi yapısal olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü üzere bina içinde ve dışında hasarlar görülmüştür. Ancak, yapının kolon ve kirişlerinde meydana gelen hasarların gerekçesi belirlenememiş ve sorunların yapı zeminden kaynaklı olması konusunda araştırma yapılması kararlaştırılmıştır. Bu sebeple zeminden örnek alınarak, laboratuvar ortamında incelenmesi ve yeraltı suyu seviyesinin belirlenmesi planlanmıştır. Ancak, binanın bulunduğu bölge bahsi geçen incelenmesi için uygun olmadığından alternatif çözümler araştırılmıştır.

Şekil 2. Çalışma alanında görülen (a) Köşe Kolon altı yer hareketi (b) Seramik Kaplama Hasarı

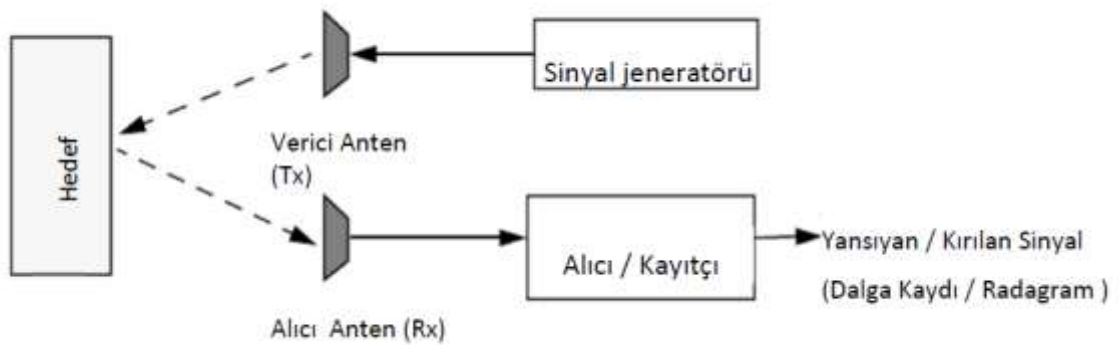


İnceleme alanının dar olmasından dolayı, bölgede daha önce yapılmış olan sondaj çalışma sonuçları değerlendirilmiş ve mevcut durumun belirlenmesi adına Şekil 3'te görülen geo-radar kullanılarak bir tarama yapılması kararlaştırılmıştır.

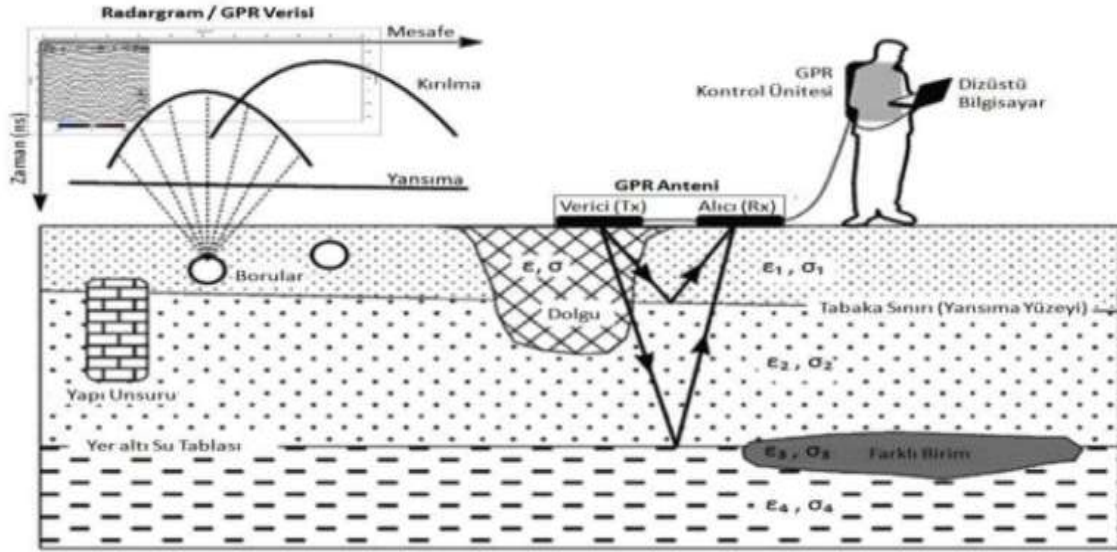


Şekil 3. Çalışmada kullanılan "Geoscanners AB" marka "U-Explorer System" Geo-radar

Şekil 4. Bir GPR Sinyalinin Basit Blok Diyagramı



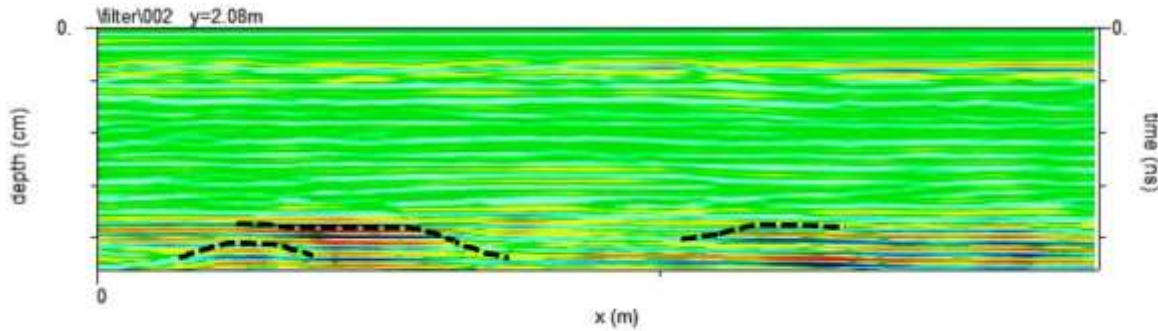
Şekil 4 bir GRP sinyalinin çalışma diyagramı özetlenmektedir. Şekil 5'de ise GPR sinyalinin farklı seviye ve materyaller içerisinde yansıması ve kırılması şablon olarak sunulmuştur.



Şekil 5. GPR Sinyalinin Farklı Seviye Ve Materyaller İçerisinde Yansıması ve Kırılması

BULGULAR

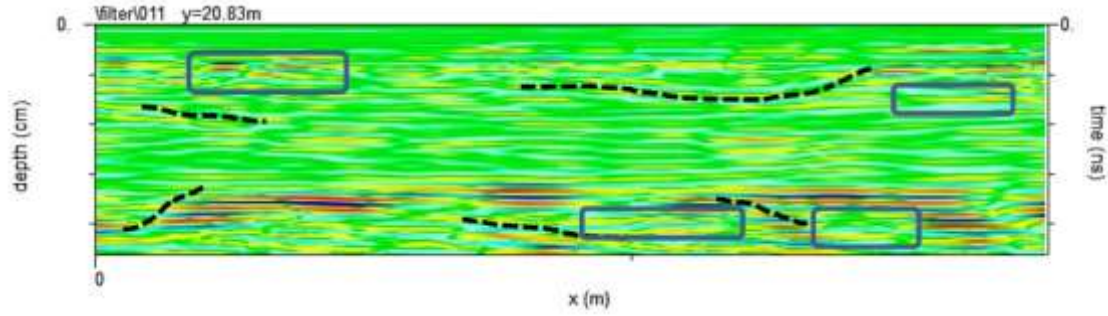
İnceleme kapsamında, yapının iç ve dış alanlarından toplamda 27 profil hattı (kesit) boyunca veri toplanmıştır. Veri toplama GAS-XP® veri toplama yazılımı ile yapılmıştır. Veri toplama sonucunda elde edilen tüm datalar, her bir kesit için Şekil 6 ve Şekil 8'deki örneklerde görüldüğü üzere işaretlenmiş ve yorumlanmıştır. İki boyutlu görsellerde kullanılan lejantlar Şeil 7'de görüldüğü şekildedir.



Şekil 6. P02 Profili 2 Boyutlu Sonuç Görüntülemesi ve Gözlemlenen Sonuçların İşaretlenmesi



Şekil 7. 2-B Sonuç Görüntülemeleri Üzerine Yapılan İşaretlemelere Ait Tanım Lejantı



Şekil 8. P02 Profili 2 Boyutlu Sonuç Görüntülemesi ve Gözlemlenen Sonuçların İşaretlenmesi

TARTIŞMA VE SONUÇ

Sonuçlarda genel olarak çatlak/kırıklı süreksizlik düzlemleri gözlenmiştir. Fakat bu çatlakların genel olarak bölgedeki hâkim kumtaşlarının tektonizma ile genel karakteristik özelliği olduğu düşünülmüştür. Bu çatlak / kırık düzlemlerinin yüzey suyunu taşıması beklenmektedir. İnceleme bölgesinde hazırlanan “Dijital Yükseklik Haritası” (DEM) ve GPR verileri yorumlandığında yoğun bir beslenme hattı olmasının muhtemel olduğu düşünülmüştür. Bina altındaki 1-3 metre arasında dolgu olduğu ve belirlenen su sebebi le bu dolguda oturma problemleri olduğu kanaatine varılmıştır. Böylece, geo-radar yöntemi kullanılarak bina altı zemin ile ilgili bir inceleme gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Bilgen, G. (2020 a). Utilization Of Powdered Glass İn Lime-Stabilized Clayey Soil with Sea Water. *Environmental Earth Sciences*, 79(19), 437. <https://doi.org/10.1007/S12665-020-09195-W>
2. Bilgen, G. (2020 b). Utilization Of Powdered Glass as An Additive İn Clayey Soils. *Geotechnical And Geological Engineering*, 38(3), 3163-3173. <https://doi.org/10.1007/S10706-020-01215-7>
3. Evren Emre, Ziyadin Çakır, Hakan Mintaş, H. Murat Ceylan, Murat Sav, Mehmet Tuzer, Dara Meral. (2012). Vakıf Restorasyon Yıllığı. Sultan Ahmet Camii’nde Arkeojeofizik Çalışmalar Sayı: 4
4. Bilgen, G. (2022). Long-Term Compressive Strength and Microstructural Appraisal of Seawater, Lime, And Waste Glass Powder–Treated Clay Soils. *Arabian Journal of Geosciences*, 15(9), 895. <https://doi.org/10.1007/S12517-022-10167-6>
5. Bilgen, G. & Altuntaş, Ö. F. (2023). "Sustainable Re-Use of Waste Glass, Cement and Lime Treated Dredged Material as Pavement Material". *Case Studies İn Construction Materials*, 18, E01815, <https://doi.org/10.1016/J.Cscm.2022.E01815>
6. Altuntaş, Ö. F., Bilgen, G. (2022). “Katkılı Zeminlerde Taşıma Gücünün İstatistiksel Yöntemlerle Tahmini”. *International Journal Of Pure And Applied Sciences*, 8 (1), 13-23 <https://doi.org/10.29132/ijpas.993022>
7. URL-1 <https://www.geotech.hr/en/georadar-geotech/> Erişim Tarihi (1.12.2023)

**NİKOTİNAMİDLİ Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) 2,4-DİHİDROKSİBENZOAT
KOMPLEKSLERİNİN NİTROAROMATİK PATLAYICI DEDEKSİYONU İÇİN
POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF THE NITROAROMATIC EXPLOSIVE DEDECTION POTENTIALS
OF Cu(II), Zn(II), Co(II) and Ni(II) 2,4-DIHYDROXYBENZOATE COMPLEXES WITH
NICOTINAMIDE**

Mehmet Fatih YASUL^{1}*

¹ *İskenderun Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye*

¹ *ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1824-6634>*

Prof. Dr. Mustafa YÜKSEK²

² *İskenderun Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye*

² *ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2169-1827>*

ÖZET

Bu çalışmada, Nikotinamidli Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat Komplekslerinin nitroaromatik patlayıcıları dedekte etme potansiyelleri yaptıkları optik soğurma ve ışımaya (floresansa) dayalı olarak incelendi. Bu sistem, nitroaromatik patlayıcıların yaklaşık 350 – 500 nm aralığındaki ışığı sönmömlerinin altında yatan özelliklerine dayanmaktadır. Dünya çapında, yaşadığımız dönemde terör faaliyetlerinin çok artması ve bu faaliyetlerin TNT, 2NO₂, 3NO₂ ve NH₄NH₃ gibi nitroaromatik patlayıcılar kullanılarak yapılması vesilesiyle hem insanları hem de güvenlik güçlerini böyle saldırılardan korumak adına son derece önemli bir çalışmadır.

Bu çalışma kapsamında, yaklaşık 350 - 500 nm dalgaboylu ışınları soğuran ve yaklaşık 350 – 500 nm veya daha uzun dalga boylarında ışımaya yapan yeni nikotinamidli Cu(II), Zn(II) Co(II) ve Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat komplekslerinin floresans özelliğinden yararlanılmaktadır. Nikotinamidli Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat komplekslerinin 350 – 500 nm dalgaboyu aralığında yaptıkları floresansın 2NO₂, 3NO₂ KNO₃ ve NH₄NH₃ gibi nitroaromatik patlayıcılar tarafından sönmömlenme potansiyelleri belirlendi. Soğurma spektrumları Uv-Vis spektrofotometresi yardımıyla kaydedildi. 300 nm dalgaboyundaki ışıkla uyarılmaları neticesinde yaptıkları ışımalar floresans spektrofotometresi vasıtasıyla kaydedildi. Böylece nikotinamidli Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat komplekslerinin nitroaromatik patlayıcıları dedekte etme potansiyelleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Nitroaromatik patlayıcı dedeksiyonu, optik soğurma, floresans, benzoat

ABSTRACT

In this study, the potential nitroaromatic explosives dedection abilities of Cu(II), Zn(II), Co(II) and Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat complexes with nicotinamide were investigated based on their optical absorption and fluorescence behaviors. This system is based on the underlying properties of nitroaromatic explosives the quenching of light in the range of approximately 350 – 500 nm. It is an extremely important work to protect both people and security forces from such attacks which are carried out as terrorist activities and increased worldwide in this term, using nitroaromatic explosives such as TNT, 2NO₂, 3NO₂ and NH₄NH₃.

Within the scope of this study, the absorption nearly among 350 – 500 nm wavelength and emitting properties among 350 and 500 nm or longer wavelengths of Cu(II), Zn(II), Co(II) and Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat complexes with nicotinamide are used. The fluorescence property of dihydroxybenzoate complexes is used. The potential fluorescence quenching properties of Cu(II), Zn(II), Co(II) and Ni(II) 2,4-dihydroxybenzoate complexes with nicotinamide were determined in the

wavelength range of 350 – 500 nm by using 2NO_2 , 3NO_2 , KNO_3 and NH_4NH_3 nitroaromatics. Absorption spectra were recorded with the help of Uv-Vis spectrophotometer. The radiation they produced as a result of their excitation with light at a wavelength of 300 nm was recorded using a fluorescence spectrophotometer. Thus, the potential of Cu(II), Zn(II), Co(II) and Ni(II) 2,4-dihydroxybenzoate complexes with nicotinamide to detect nitroaromatic explosives was determined.

Keywords: Nitroaromatic explosive detection, optical absorption, fluorescence, benzoate

1. Giriş

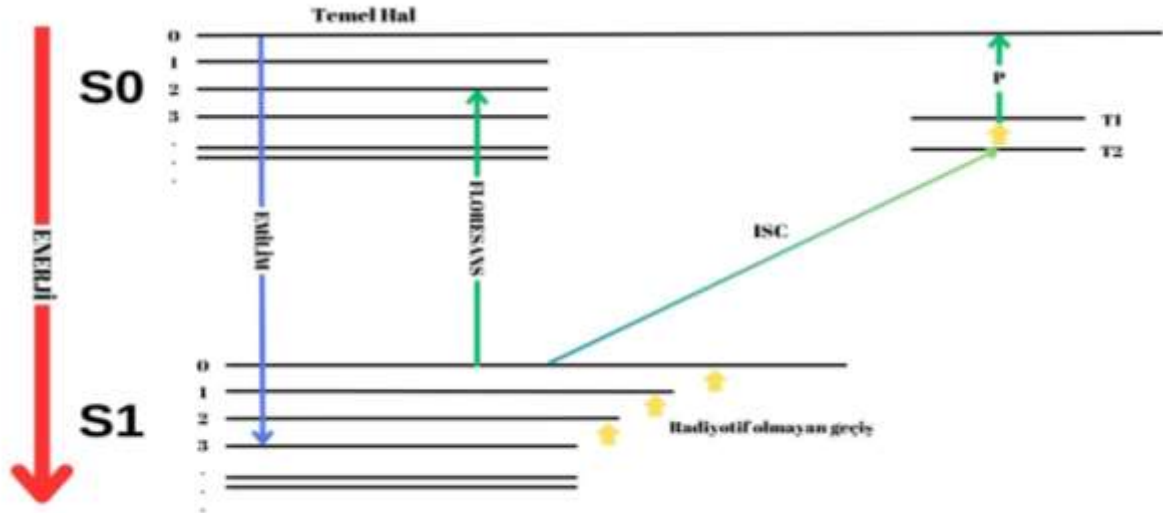
Günümüzde artan terör ve yasa dışı faaliyetler nedeniyle patlayıcı dedekte etme yöntemleri büyük önem kazanmıştır. Bu yöntemlerden biride nitroaromatik patlayıcıların floresans ve optik soğurma yöntemiyle patlayıcıların tespit edilme yöntemidir. Nikotinamidli benzoatların geçiş metalleri ile oluşturulan kompleksleri sahip oldukları optik soğurma ve floresans özellikleri nedeniyle biyosensör, optik ve kimyasal sensör, veri depolama, barkod okuma, optik filtreleme ve lazer uygulamaları gibi birçok uygulamada kendilerine yer edinebilmektedirler [1-6]. En önemli uygulama alanlarından biri olarak insanlar için çok büyük tehdit oluşturan nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyonudur [4,5]. Söz konusu malzemelerin nitroaromatik patlayıcıları dedekte etme işlemleri nitroaromatik patlayıcıların bu malzemelerin yaydıkları floresans ışığını sönmüleme özelliğinin altında yatmaktadır. Bilindiği gibi organik ve inorganik malzemelerin yapısına dâhil edilen geçiş metalleri ve geçiş metallerinin koordinasyon çevresi optik ve elektrik özelliklerini çok önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında bakır (Cu(II)), çinko (Zn(II)), kobalt (Co(II)) ve nikel (Ni(II)) geçiş metallerini içeren nikotinamidli benzoatların optik soğurma ve floresans özellikleri incelendi. Daha sonra bu çözeltilere 2NO_2 , 3NO_2 , KNO_3 ve NH_4NH_3 malzemeleri farklı oranlarda eklenerek optik soğurma ve floresansı sönmüleme yetenekleri incelenerek nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyonunda kullanılma potansiyelleri belirlenmiştir.

1.1. Optik Soğurma

Soğurma(emilim), maddenin içerisinde bulunan yük taşıyıcılarla elektromanyetik dalgalarla etkileşimi sonucu oluşan enerji kaybıdır. Işık madde yüzeyini kestiğinde yansır, emilir veya iletilir[7]. Burada soğurma durumunun olması ışığın enerjisinin emilmesi ile gerçekleşir. Cisim sadece renk oluşumundaki türveleri veya rengini yansıtır[7,8]. Kısacası her cisim emilim sağlamadığı renk veya renk türvinde görülüm sağlar. Örneğin beyaz renkli bir cisim tüm renkleri yansıtırken siyah renkteki cisim tüm renkleri soğurur. Soğurmaya ek olarak koyu renge sahip cisimler daha fazla emilim gerçekleştirdiğinden dolayı ışığın enerjisi azalır. Işık enerjisi ısı enerjisine dönüşür. Bu nedenden dolayı siyah renkli cisimler açık renkli cisimlerden daha fazla ısınır[7,11].

1.2. Floresans

Floresans, ışığı düşük maddelerde moleküler fotonun emilmesinin ve emildiği ışığı daha büyük bir dalga boyunda yayılmasını tetiklemesiyle ışığa (ışık verme) olayına denir. Emilen veya yayılan ışınlar arasında bir enerji farkı vardır. Bu enerji farkı ise ısı veya titreşim olarak açığa çıkar. Işık soğurma, atomun etrafındaki elektronların yerleşmesine bağlıdır. Bu nedenle bir molekül foton soğurma yaptığında elektron kendisinden daha yüksek değerli orbitale katılır[12]. Böylece foton soğurmuş yani emilimi gerçekleşmiş olur ve moleküllerde uyarılmış duruma geçer. Ama bu molekül bu durumda kararlı yapıdan kararsız yapıya geçiş yapar. Uyarılmış moleküller kararlı yapıya tekrardan dönüş yapmak için eski orbitaline geri döner. Böylece uyarılmış moleküller eski durumuna döndüğünde ışık salınımı meydana gelir. Bu ışığa Floresans adı verilir. Floresans ışımada her zaman dalga boyu soğurması gerçekleşen dalga boyundan fazladır. Dalga boyu fazla olan Floresans ışımalarının enerjisi düşüktür [13,14].



Şekil 1. Floresansın Genel Gösterimi

Yukarıdaki şekilde uyarılmış moleküler yapının diyagramı verilmiştir. Enerji yukarıdan aşağıya doğru artmaktadır. Diyagrama bakıldığında iki tane yatay düzlemde ana singlet verilmiştir. Bunlar S_0 ve S_1 signetleridir. Ayrıca uyarılmış halde triplerde gösterilmiştir. Diyagramda moleküllerin uyarılması S_0 'dan S_1 doğru gerçekleşir ve uyarılma S_n kadar yapılabilir. S_0 'daki λ_0 dalga boyu S_1 deki λ_1 dalga boyundan fazladır. Bu nedenle S_0 dan S_1 'e doğru bu emilim gerçekleşir [12,15].

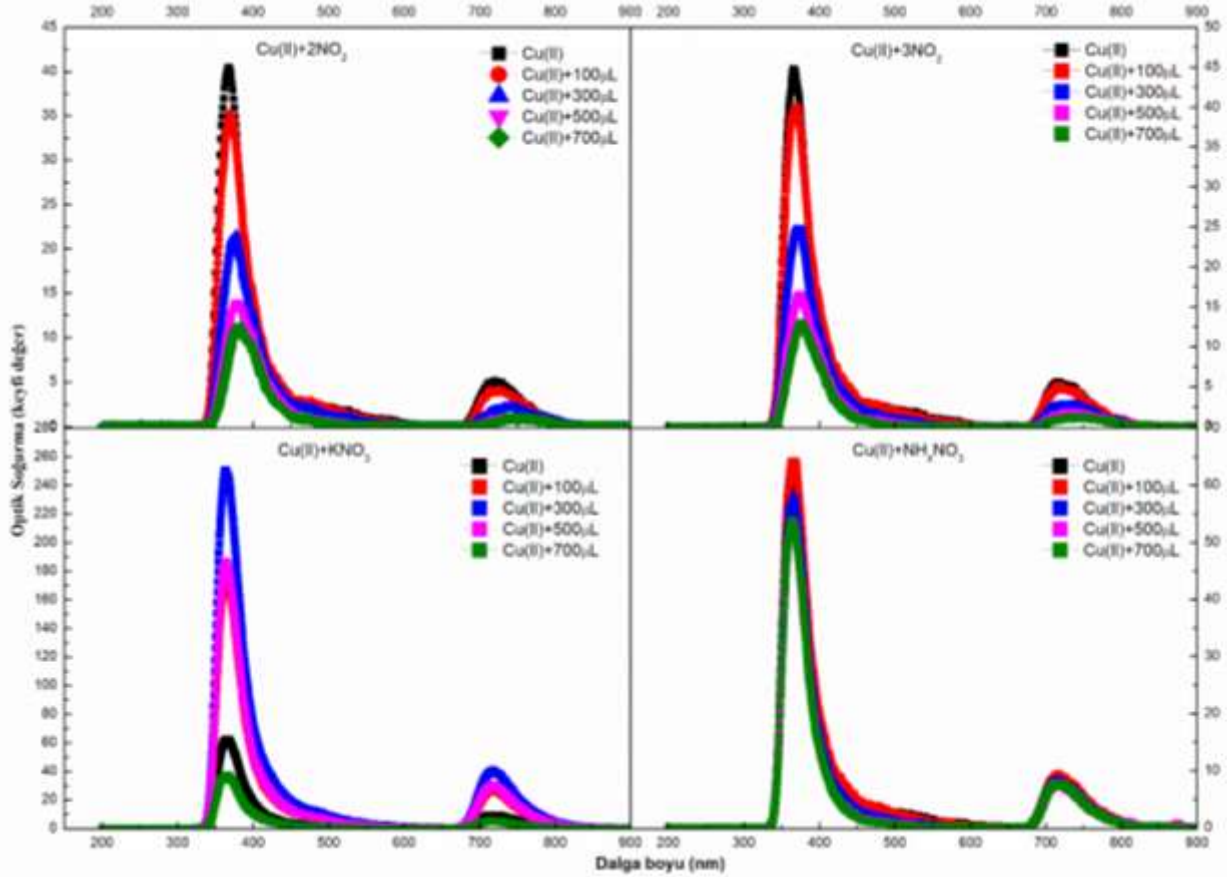
2. Materyal ve Yöntem

Nikotinamidli Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat Komplekslerinin Nitroaromatik Patlayıcı Dedeksiyonu için Potansiyellerinin İncelenmesi isimli çalışmada daha önce kristal yapısı karakterize edilmiş olan, nikotinamidli Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) 2,4-dihidroksibenzoat komplekslerinin kloroform çözücüsü içerisinde 2g/l derişiminde çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler optik derinliği 1mm olan quartz küvetlere konularak optik soğurma spektrumları Uv-Vis spektrofotometresi (Shimadzu Uv-1800) yardımıyla kaydedildi. Daha sonra 1mm kalınlığındaki quartz küvetler 100, 300, 500 ve 700 mikrolitre $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenerek optik soğurma davranışları belirlendi. Optik floresans spektrumları da 300 nm dalgaboyundaki ışık ile uyarılmaları sonucunda floresans spektrofotometresi (Perkin Elmer LS55) vasıtasıyla araştırıldı. Optik soğurma spektrumlarının belirlendiği gibi floresans spektrumları da 1 mm kalınlığındaki quartz küvetlere konularak kaydedildi. Daha sonra 1mm kalınlığındaki quartz küvetler içindeki çözeltilerin içerisine 100, 300, 500 ve 700 mikrolitre oranlarda $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenerek floresans sönümlenmeleri belirlenerek nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyonunda kullanılma potansiyelleri belirlendi.

3. Sonuçlar

3.1. Optik Soğurma

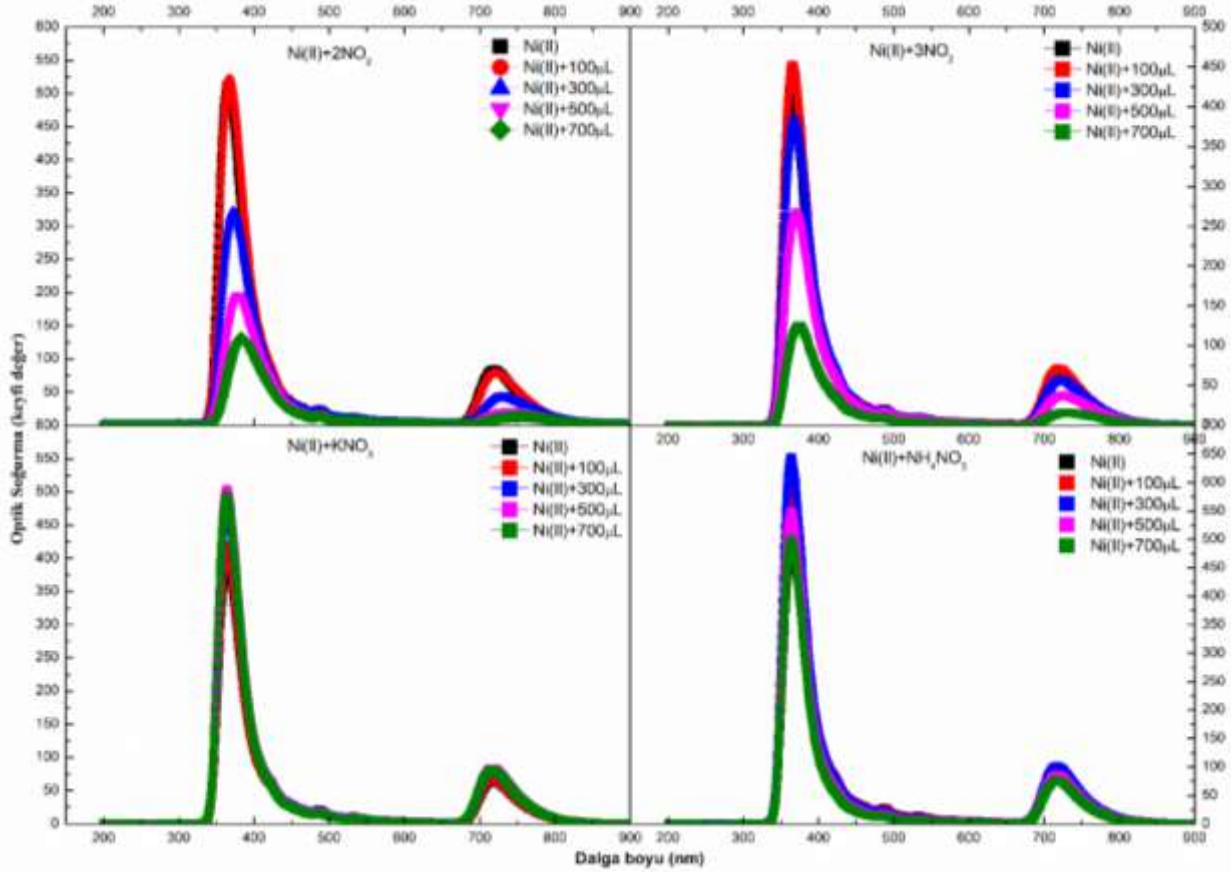
Nitroaromatik patlayıcıların tespit edilmesi sensörlerin saptaması gereken bir değişiklik meydana gelmektedir. Bu kısımda sensörler vasıtasıyla ilave edilen $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 bileşenlerinin bakır, çinko, nikel olmak üzere optik soğurma işlemleri gözlemlenmiştir. Bu bileşenlere elektronik sistemler arasında geçiş olması nedeniyle 100 μ L, 300 μ L, 500 μ L ve 700 μ L olacak şekilde farklı ölçeklerde karışım ilave edilmiştir.



Şekil 2. Cu(II) kompleksi ve içerisine $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin optik soğurma spektrumları.

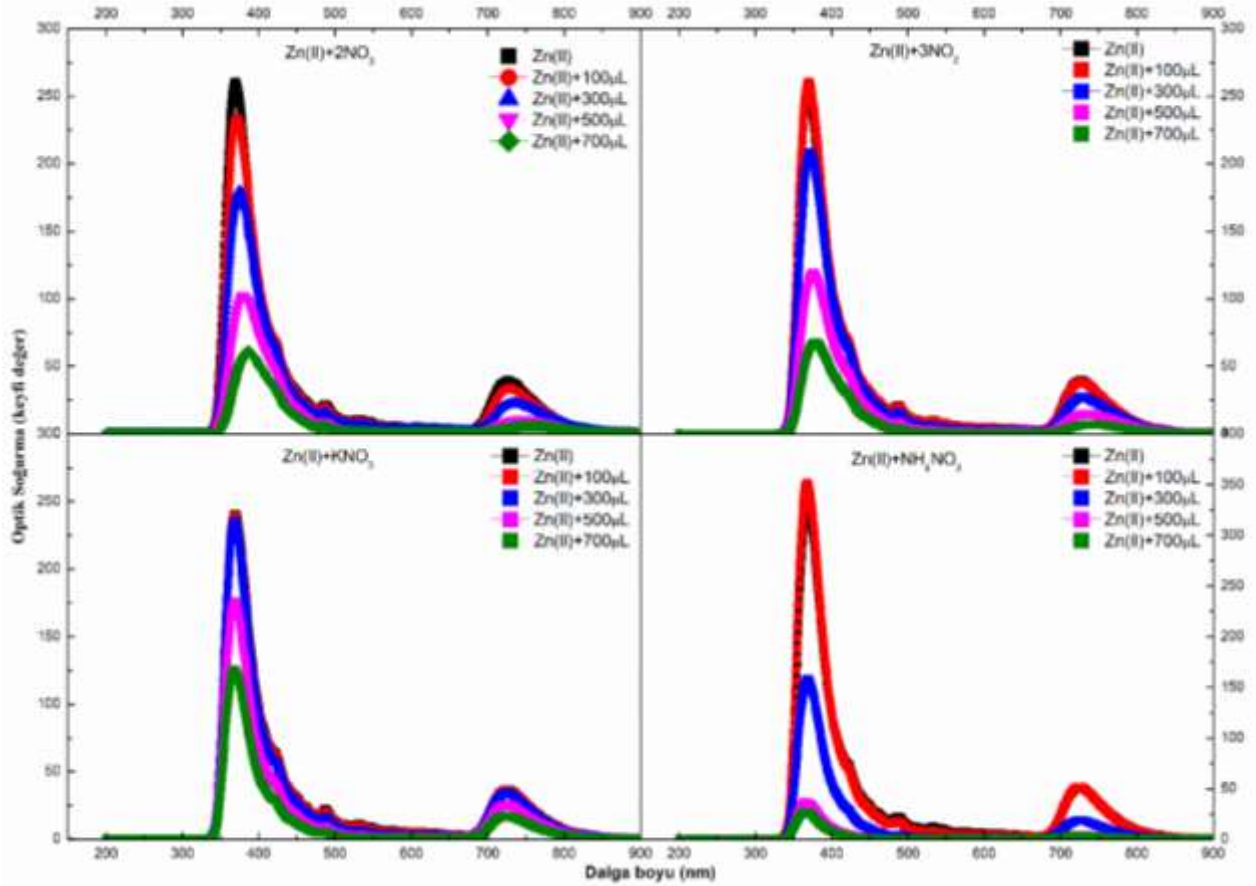
Cu(II) kompleksi ve içerisine $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin optik soğurma spektrumları Şekil 2’de gösterilmektedir. Bakır geçiş metali ile 2,4-dihidroksibenzoat bileşiği komplekslerini birleştirmiştir. Bu kompleks yapısına nitroaromatik patlayıcı ilave edilmeden önceki optik soğurması ile $2NO_2$ ilave edildikten sonraki optik soğurması kıyaslandığında optik soğurmanın azaldığı gözlenmektedir. Bu azalma ilave edilen miktarla doğru olacaktır. Kompleksin içerisine $3NO_2$ ilave edildiğinde ilave edilen miktar oranında azaldığı görülmektedir. Komplekse KNO_3 ilave edildiğinde diğer patlayıcıların aksine optik soğurma arttığı gözlemlenmektedir. Fakat $700 \mu L$ KNO_3 ilave edilmesiyle optik soğurmada önemli bir azalma meydana gelmiştir. Son olarak komplekse NH_4NH_3 maddesi ilave edildiğinde başlangıçtaki optik soğurma ile hemen hemen aynı değerde kaldığı ve önemli bir değişikliğin olmadığı gözlemlenmiştir. Böylece Cu(II) kompleksine en uygun sonucu 350 nm dalga boyuna sahip ışın ve $500 \mu L$ değerinde KNO_3 maddesi ilave edilmesi halinde alınacağı gözlemlenmiştir.

Şekil 2’ye bakıldığı zaman, optik soğurmanın sadece belirli bir dalga boyuna sahip ışınlar meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bunun nedeni $350 - 500 \text{ nm}$ aralığında oluşan optik soğurmalar elektronik sistemler arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında yaklaşık $700 - 800 \text{ nm}$ aralığındaki düşük şiddetli optik soğurmalar elektronik seviyeler arasındaki $\sigma \rightarrow \sigma^*$ uyarımlarından kaynaklanmaktadır [16].



Şekil 3. Ni(II) kompleksi ve içerisine $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin optik soğurma spektrumları.

Ni(II) kompleksi ve içerisine $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin optik soğurma spektrumları Şekil 3'te verilmektedir. Nikel geçiş metali ile 2,4-dihidroksibenzoat bileşiği komplekslerini birleştirmiştir. Bu kompleks yapısına nitroaromatik patlayıcı ilave edilmeden önce optik soğurması ölçülmüştür. Komplekse $2NO_2$ ilave edildikten sonra $100 \mu L$ de optik soğurma değişmemiştir. Fakat $2NO_2$ maddesinin miktarı arttıkça optik soğurma ilave edilen miktarla doğru orantılı olacak şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Kompleksin içerisine $3NO_2$ ilave edildiğinde başlangıçta optik soğurma artmıştır. Fakat $3NO_2$ maddesinin eklenen miktarı arttıkça optik soğurmanın azaldığı gözlenmektedir. Komplekse KNO_3 ilave edildiğinde diğer patlayıcıların aksine optik soğurmada hiçbir değişiklik meydana gelmemiştir. Son olarak komplekse NH_4NH_3 maddesi ilave edildiğinde optik soğurma ilave edilen miktar doğrultusunda azalma meydana gelmiştir. Böylece Ni(II) kompleksi en uygun dalga boyunun $350-400nm$ dalga boyu aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Ni(II) kompleksine NH_4NH_3 maddesi $300 \mu L$ ilave edildiğinde optik soğurmanın patlayıcı tespit potansiyeli en iyi durum olduğu gözlemlenmektedir.

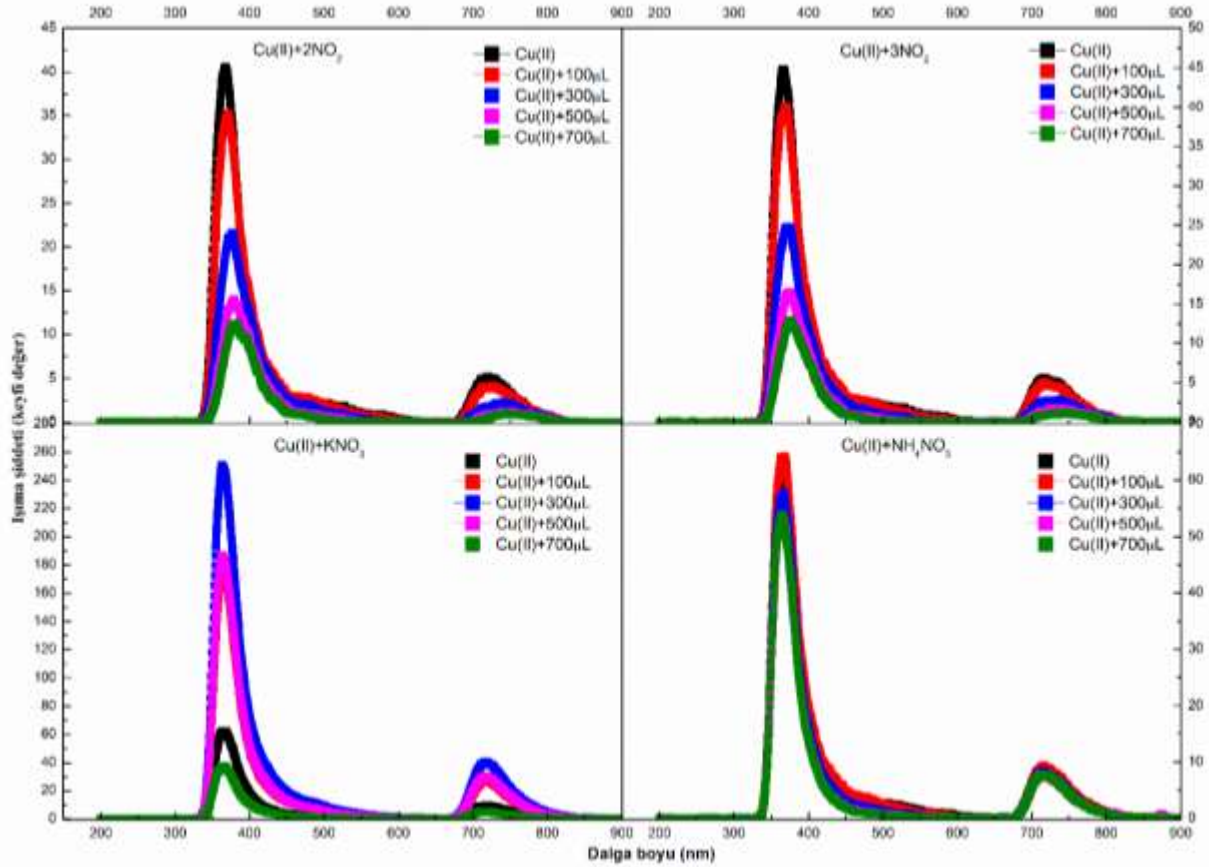


Şekil 4. Zn(II) kompleksi ve içerisine $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin optik soğurma spektrumları

Zn(II) kompleksi ve içerisine $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin optik soğurma spektrumları Şekil 4'te verilmektedir. Çinko geçiş metali ile 2,4-dihidroksibenzoat bileşiği komplekslerini birleştirmiştir. Bu kompleks yapısına nitroaromatik patlayıcı ilave edilmeden önce optik soğurması ölçülmüştür. Komplekse $2NO_2$ ilave edildikten sonra ilave edilen madde miktarıyla doğru olacak şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Komplekse $100 \mu L$ $3NO_2$ ilave edilemesiyle optik soğurma artmıştır. Fakat ilave edilen miktarın artırılması optik soğurmayı düşürmüştür. Komplekse KNO_3 ilave edilmesi dâhilinde, optik soğurma $100 \mu L$ ve $300 \mu L$ önemli ölçüde değişiklik göstermemiştir. Ardından $500 \mu L$ ve $700 \mu L$ de optik soğurma azalmıştır. Son olarak komplekse NH_4NH_3 maddesi ilave edildiğinde optik soğurma $100 \mu L$ de değişiklik göstermemiştir. $300 \mu L$ ilave edilmesiyle optik soğurmada önemli derecede düşme meydana gelmiştir ve bu düşme ilave miktarı arttıkça devam etmektedir. Böylece Zn(II) kompleksine en uygun dalga boyu $350-400nm$ dalga boyu aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Zn(II) kompleksine $3NO_2$ maddesi $100 \mu L$ ilave edildiğinde optik soğurmanın patlayıcı tespit potansiyeli en iyi durum olduğu gözlemlenmektedir.

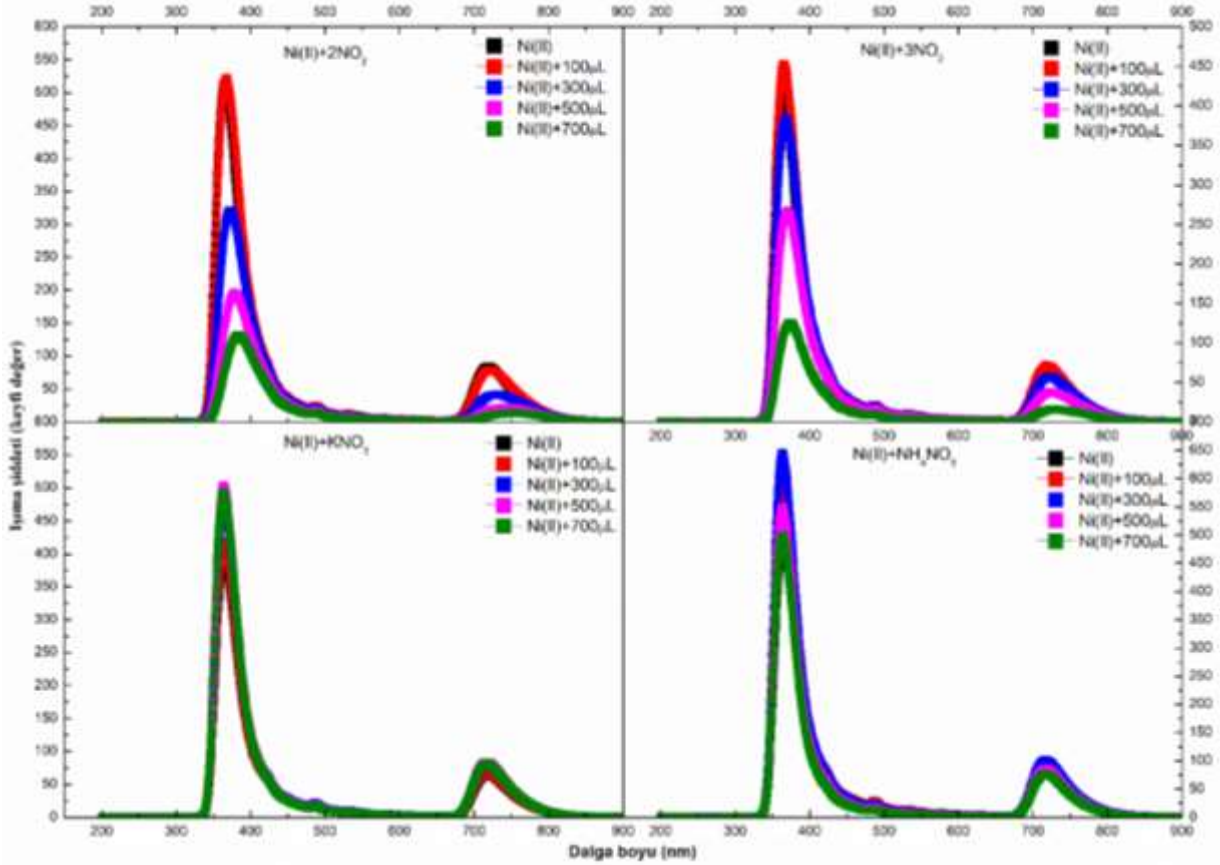
3.2. Floresans

Nitroaromatik patlayıcıların tespit edilmesi sensörlerin saptaması gereken bir değişiklik meydana gelmektedir. Bu kısımda sensörler vasıtasıyla ilave edilen $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 bileşenlerinin bakır, çinko, nikel olmak üzere floresans işlemleri gözlemlenmiştir. Bu bileşenlere elektronik sistemler arasında geçiş olması nedeniyle $100\mu L$, $300\mu L$, $500\mu L$ ve $700\mu L$ olacak şekilde farklı ölçeklerde karışım ilave edilmiştir.



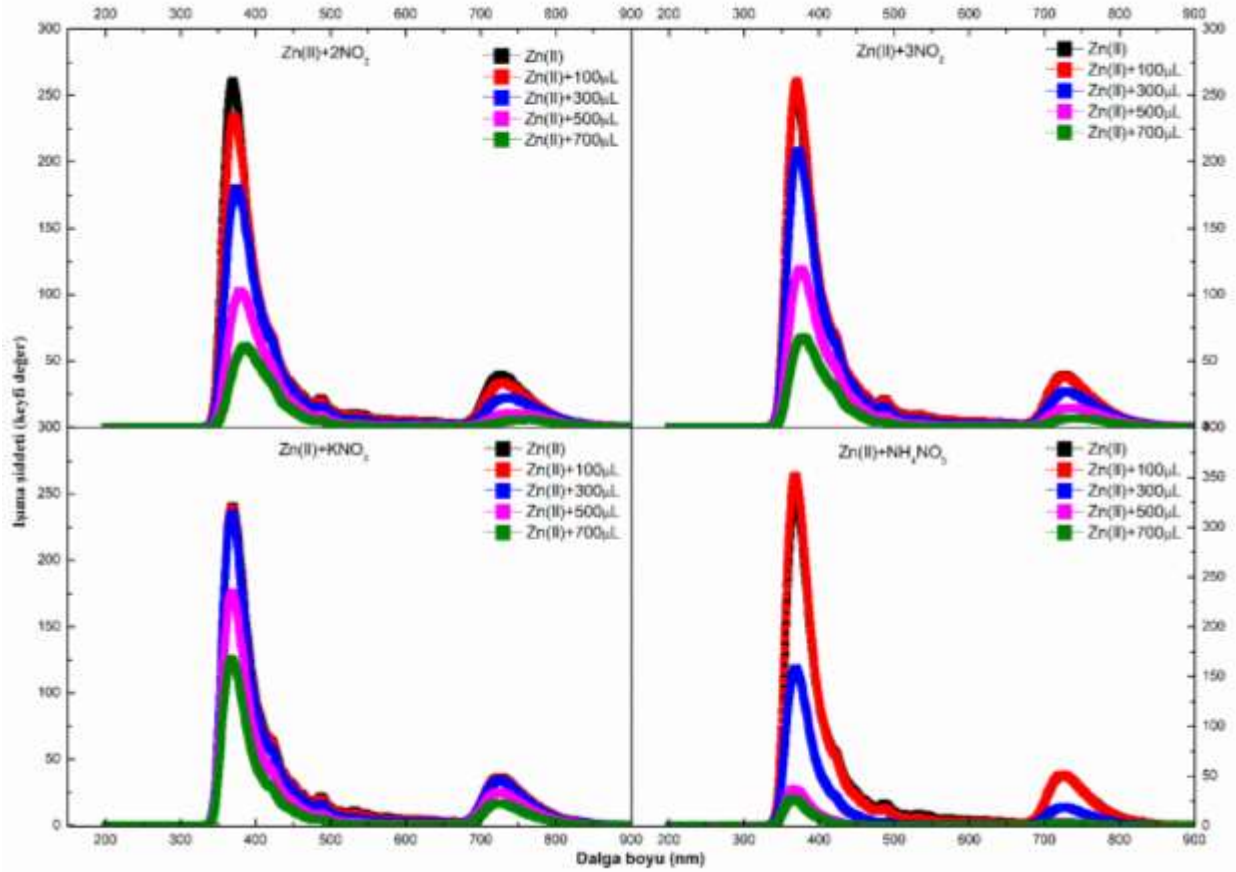
Şekil 5. Cu(II) kompleksi ve içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin floresans spektrumları.

Cu(II) kompleksi ve içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin floresans spektrumları Şekil 5'te verilmektedir. Bakır geçiş metali ile 2,4-dihidroksibenzoat bileşiği komplekslerini birleştirmiştir. Bu kompleks yapısına nitroaromatik patlayıcı ilave edilmeden önce floresans şiddeti ile $2NO_2$ ilave edildikten sonra floresans şiddeti kıyaslandığında ilave edilen miktar doğrultusunda floresans şiddeti azalmaktadır. Kompleksin içerisinde $3NO_2$ ilave edildiğinde ilave edilen miktar oranında floresans şiddetinin azaldığı görülmektedir. $2NO_2$ ve $3NO_2$ komplekslerinin davranışı nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyon potansiyel kullanımına uygundur. Komplekse KNO_3 ilave edildiğinde diğer patlayıcıların aksine floresans şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. Fakat $700 \mu L$ KNO_3 ilave edilmesiyle floresans şiddetinde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Böylece KNO_3 'ün eklenmesinin kompleksin yapısını bozduğu düşünülmektedir. Son olarak komplekse NH_4NH_3 maddesi ilave edildiğinde başlangıçtaki floresans şiddeti ile hemen hemen aynı değerde kaldığı ve ilave edilen miktarın artmasıyla az miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Böylece Cu(II) kompleksi 350-400nm dalga boyuna sahip ışınlar kullanıldığında, $2NO_2$ ve $3NO_2$ maddeleri ilave edildiğinde; nitroaromatik patlayıcı potansiyeline en iyi sonucu vermiştir.



Şekil 6. Ni(II) kompleksi ve içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin floresans spektrumları.

Ni(II) kompleksi ve içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin floresans spektrumları Şekil 6'da verilmektedir. Nikel geçiş metali ile 2,4-dihidroksibenzoat bileşiği komplekslerini birleştirmiştir. Bu kompleks yapısına nitroaromatik patlayıcı ilave edilmeden önce floresans şiddeti ile $2NO_2$ ilave edildikten sonra floresans şiddeti kıyaslandığında ilave edilen miktar doğrultusunda floresans şiddeti azalmaktadır. Fakat $100\mu L$ ilave edilen $2NO_2$ maddesi floresans şiddetini önemli ölçüde değiştirmemiştir. Kompleksin içerisine $3NO_2$ ilave edildiğinde ilave edilen miktar oranında floresans şiddetinin azaldığı görülmektedir. $2NO_2$ ve $3NO_2$ komplekslerinin davranışı nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyon potansiyel kullanımına uygundur. Komplekse KNO_3 ilave edildiğinde diğer patlayıcıların aksine floresans şiddetinin değişmedi gözlemlenmiştir. Bu durum ise KNO_3 maddesi nikel kompleksiyle ile metal-iyon etkileşimine girmediği anlaşılmaktadır. Son olarak komplekse NH_4NH_3 maddesi ilave edildiğinde başlangıçtaki floresans şiddeti ile hemen hemen aynı değerde kaldığı ve ilave edilen miktarın artmasıyla az miktarda azaldığı gözlemlenmiştir. Böylece Ni(II) kompleksine 350-400nm dalga boyuna sahip ışınlar uygulandığında ve $2NO_2$ veya $3NO_2$ maddeleri ilave edildiğinde nitroaromatik patlayıcı dedekte etmek potansiyeline en uygun sonuç olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7. Zn(II) kompleksi ve içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin floresans spektrumları.

Zn(II) kompleksi ve içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmiş hallerinin floresans spektrumları Şekil 7'de verilmektedir. Çinko geçiş metali ile 2,4-dihidroksibenzoat bileşiği komplekslerini birleştirmiştir. Bu kompleks yapısına nitroaromatik patlayıcı ilave edilmeden önce floresans şiddeti ile $2NO_2$ ilave edildikten sonra floresans şiddeti kıyaslandığında ilave edilen miktar doğrultusunda floresans şiddeti azalmaktadır. Kompleksin içerisinde $3NO_2$ ilave edildikten sonra floresans şiddeti kıyaslandığında, ilave edilen miktar doğrultusunda floresans şiddeti azalmaktadır. Fakat bu duruma istisna olarak, $100\mu L$ ilave edilen $2NO_2$ maddesi floresans şiddetini önemli ölçüde değiştirmemiştir. $2NO_2$ ve $3NO_2$ komplekslerinin davranışı nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyon potansiyel kullanımına uygundur. Komplekse KNO_3 ilave edildiğinde floresans şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Son olarak komplekse NH_4NH_3 maddesi ilave edildiğinde başlangıçtaki floresans şiddeti ile hemen hemen aynı değerde kaldığı ve ilave edilen miktarın artmasıyla önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Böylece Zn(II) kompleksi 350-400nm dalga boyuna sahip ışınlar uygulandığında ve NH_4NH_3 maddeleri ilave edildiğinde nitroaromatik patlayıcı dedekte etmek potansiyeline en uygun sonuç olduğu gözlemlenmiştir. Zn(II) kompleksindeki floresans spektrumları incelendiğinde eklenen tüm maddeler sonucunda floresans şiddetinde bir azalma olmuştur. Buda nitroaromatik patlayıcıların tespitinde çinko yarı metalinin potansiyeli konusunda stratejik bilgiler elde edilmesini sağlamaktadır.

Co(II) kompleksi için, diğer komplekslere yapılan tüm işlemlerin aynısı tekrarlanmıştır. Fakat kobalt malzemesinin içerisinde $2NO_2$, $3NO_2$, KNO_3 ve NH_4NH_3 maddeleri ilave edilmesine karşın, optik soğurma ve floresans olaylarına dayalı sonuçlar, anlamsız olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle Co(II) yarı metal kompleksinin nitroaromatik patlayıcıların dedekte etme potansiyeli oldukça karmaşık ve stabil olmadığından düşüktür ve bu malzemenin patlayıcıyı dedekte etmek için kullanılması uygun değildir.

4. Yorum ve Tartışma

Cu(II), Ni(II) Co(II)ve Zn(II) komplekslerine 2NO_2 , 3NO_2 , KNO_3 ve NH_4NH_3 eklenmesi sonucunda optik soğurma ve floresans şiddeti bazılarında arttığı, bazılarında azaldığı ve bazılarında da değişmediğini gözlemledik. Bu dinamik davranış, eklenen malzemelerle etkileşimler yoluyla oluşan yeni ligandların ortaya çıkmasına ve böylece kompleksler içinde farklı reaksiyonların tetiklenmesine bağlanabilir. Bu görüngü, kimyasal grupların oluşumundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Nikotinamidli Cu(II), Zn(II) Co(II) ve Ni(II) 2,4-Dihidroksibenzoat Komplekslerinin Nitroaromatik Patlayıcı Dedeksiyonu İçin Potansiyellerinin İncelenmesi isimli çalışmada, nitroaromatik patlayıcıların dedeksiyonunda kullanılabilecek en uygun kompleksin Zn(II) kompleksi olduğunu göstermiştir. Zn(II) kompleksinin eklenen maddelere karşı fark edilen duyarlılığı ve reaktivitesi, nitroaromatik bileşiklerin varlığında seçici bir sensör olarak potansiyelinin altını çiziyor ve böylece güvenlik ve analitik kimya alanlarında algılama teknolojilerinin ilerlemesine katkıda bulunuyor.

5. Kaynaklar

- [1] J.-C.G. Bünzli, Light Conversion: Lanthanide-Containing Systems, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016, p.3
- [2] Y.-M. Sun, F.-Y. Dong, D.-Q. Wang, Y.-T. Li, *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, 1089.
- [3] L. Liu, G.-M. Zhang, R.-G. Zhu, Y.-H. Liu, H.-M. Yao, Z.-B. Han, *RSC Adv.* 2014, 4, 46639.
- [4] L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 993.
- [43] J. R. Lakowicz, *Ed., Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006.
- [5] T. Caron, M. Guillemot, F. Veignal, P. Montméat, E. Pasquinet, P. Prené, F. Perraut, J. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, M. Pardo, G. Sberveglieri, *AIP*, 2009, pp. 83–85.
- [6] K. Muhammad, S. Nazir, S. Hameed, I. H. Bechtold, *Liq. Cryst.* 2016, 43, 863.
- [7] Hodgson, JN (2012). Katılarda optik absorpsiyon ve dispersiyon . Springer Bilim ve İşletme Medyası.
- [8] Walker, J. (1979). Optical absorption and luminescence in diamond. Reports on progress in physics, 42(10), 1605.
- [9] Judd, B. R. (1962). Optical absorption intensities of rare-earth ions. Physical review, 127(3), 750.
- [10] Tharmalingam, K. (1963). Optical absorption in the presence of a uniform field. Physical Review, 130(6), 2204.
- [11] Koidl, P. (1977). Optical absorption of Co^{2+} in ZnO. Physical Review B, 15(5), 2493.
- [12] Basabe-Desmonts, L., Reinhoudt, D. N., & Crego-Calama, M. (2007). Design of fluorescent materials for chemical sensing. Chemical Society Reviews, 36(6), 993-1017.
- [13] Choy, G., Choyke, P., & Libutti, S. K. (2003). Current advances in molecular imaging: noninvasive in vivo bioluminescent and fluorescent optical imaging in cancer research. Molecular imaging, 2(4), 15353500200303142.
- [14] Offenbacher, H., Wolfbeis, O. S., & Furlinger, E. (1986). Fluorescence optical sensors for continuous determination of near-neutral pH values. Sensors and Actuators, 9(1), 73-84.
- [15] Wolfbeis, O. S. (1985). Fluorescence optical sensors in analytical chemistry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 4(7), 184-188.
- [16] F. E. Özbek, M. Sertçelik, M. Yüksek, G. Uğurlu, A. M. Tonbul, H. Necefoğlu, T. Hökelek, *J. Fluorescence*, 2019, 29, 1265.

MİKROPLASTİKLERİN OLUŞUMU, DOĞADA YAYILIŞI VE NEDEN OLDUĞU ÇEVRESEL RİSKLER

FORMATION OF MICROPLASTICS, THEIR SPREAD IN NATURE AND THE ENVIRONMENTAL RISKS THEY CAUSE

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÖZTÜRK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas, Türkiye

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8825-6283>

Assist Lecture Ali ALHRAISHAWI

University of Misan, College of Engineering, Department of Civil Engineering, Maysan, Iraq

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4099-9042>

Prof. Dr. Şükrü ASLAN

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8735-8029>

ÖZET

Hafif, sağlam ve ucuz olması nedeniyle 1950'li yıllardan itibaren üretilmeye başlayan plastik, günümüzün vazgeçilmez bir ürünü haline gelmiştir. Günümüzde nüfus artış oranından daha yüksek oranda küresel plastik üretimi olduğu bilinmektedir. Plastiklerin rasgele kullanımı ve yetersiz atık yönetimi sonucu küresel ekosistem için bir endişe kaynağı olmaktadır. Büyük plastik parçaların hava olayları, su akımları ve ultraviyole ışınlar etkisiyle degradasyona uğraması sonucu oluşan 5 mm'den küçük polimerik küçük plastik tanecikler olarak tanımlanan mikroplastikler çevre ve canlı hayatı için makro boyutta tehlikesi olan parçacıklardır. Plastikler (ve dolayısıyla mikroplastikler) kimyasal bileşim, fiziksel form, boyut, doku ve şekil bakımından farklılık göstermektedir.

Mikroplastikler ekosistemler boyunca parçalanıp yayılmakta ve bu arada mikroplastiklere tutunan mikroorganizmalar çevreyi ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Mikroplastikler özel yüzey yapıları ve özellikleri nedeniyle, ağır metalleri ve organik kirleticileri toprak çözeltisinden adsorbe etme ve bunları toprakta yoğunlaştırma yeteneğine sahiptir. Plastik kirliliği, modern toplumda plastik ürünlerin sürdürülemez şekilde kullanılması ve imha edilmesi sonucu meydana gelmektedir. Bu durum ekonomileri, ekosistemleri ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Mevcut temizleme stratejileri, plastik kirliliğinin olumsuz etkilerini hafifletmeye çalışmakta, ancak çevreye giren artan miktarlardaki plastik rekabet edememektedir. Bu nedenle, küresel multidisipliner bir yaklaşımla çevreye plastik girdilerinin azaltılmasına öncelik verilmelidir. Yanlış yönetilen atıklar, plastiklerin yaşam döngüsünde, özellikle de üretim, tüketim ve bertaraf aşamalarında Entegre Atık Yönetim Sistemi yoluyla iyileştirmeler yapılmasıyla azaltılabilecektir. Plastik kirliliğini azaltmaya yönelik olarak; üretim ve tüketimin düzenlenmesi, geri dönüştürülmüş plastik kullanımının yaygınlaştırılması, üretici sorumluluğunun artırılması, plastik kullanımının azaltılması, atık toplama sistemlerinde iyileştirmeler yapılması ve biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin kullanımı gibi tedbirlerin alınması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: mikroplastik, plastik, kirlilik, çevre, ekosistem

ABSTRACT

Plastic, which started to be produced since the 1950s because it is light, durable and cheap, has become an indispensable product of today. It is known that today, global plastic production is higher than the

population growth rate. The indiscriminate use of plastics and inadequate waste management are a source of concern for the global ecosystem. Microplastics, defined as polymeric small plastic particles smaller than 5 mm, formed as a result of the degradation of large plastic pieces by the effects of weather events, water currents and ultraviolet rays, are particles that pose a macro threat to the environment and living life. Plastics (and therefore microplastics) vary in chemical composition, physical form, size, texture and shape.

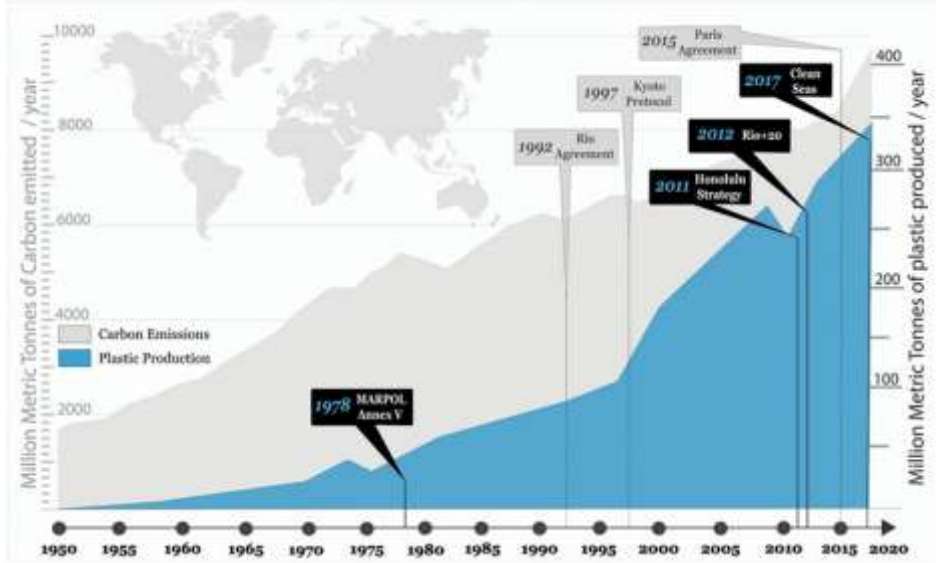
Microplastics break down and spread throughout ecosystems, and meanwhile, microorganisms clinging to microplastics threaten the environment and human health. Due to their special surface structure and properties, microplastics have the ability to adsorb heavy metals and organic pollutants from the soil solution and concentrate them in the soil. Plastic pollution occurs as a result of the unsustainable use and disposal of plastic products in modern society. This situation threatens economies, ecosystems and human health. Current cleanup strategies attempt to mitigate the negative effects of plastic pollution, but cannot compete with the increasing amounts of plastic entering the environment. Therefore, priority should be given to reducing plastic inputs into the environment with a global multidisciplinary approach. Mismanaged waste can be reduced by making improvements in the life cycle of plastics, especially in the production, consumption and disposal stages, through the Integrated Waste Management System. In order to reduce plastic pollution; It is recommended to take measures such as regulating production and consumption, expanding the use of recycled plastic, increasing producer responsibility, reducing plastic use, making improvements in waste collection systems and using biodegradable plastics.

Keywords: microplastic, plastic, pollution, environment, ecosystem

GİRİŞ

Plastiğin icadı yaşam tarzımızda devrim yaratmıştır ve çağdaş bir toplumda biyosferde bulunan baskın antropojenik kalıntılardan biri haline gelmiştir. Günlük yaşamda ve ticari faaliyetlerde önemli kullanımı nedeniyle insanoğlunun vazgeçilmezi haline gelen plastikler, seri üretiminin bir sonucu olarak, karasal ve sucul habitatlara girerek zaten kirlenmiş olan ekosistemin kirliliğini daha da artırmaktadır (Anbumani ve Kakkar, 2018). Plastiğin artan üretkenliği ve yavaş biyotik ayrışması, çevrede birikmesine ve su canlılarında olumsuz etkilere yol açmasına neden olmuştur. Deniz ortamına giren plastikler, yüzlerce ve binlerce yıl kalabilmekte, bu süre zarfında mekanik ve fotokimyasal işlemler nedeniyle parçalanarak mikroplastik (<5mm) veya nanoplastik (<1µm) oluşumuna neden olmaktadır (Espinosa ve diğ., 2016). Son zamanlarda mikroplastiklerin her yerde bulunması, ekotoksikologların dikkatini bu plastiklerin güvenliği, toksisitesi ve biyota üzerindeki etkisine çekmiştir (Anbumani ve Kakkar, 2018).

Son 70 yılda dünya ülkeleri giderek daha fazla plastiğe bağımlı hale gelmiştir. 1950 ile 2015 yılları arasında üretimin yıllık büyüme oranı %8,4 olmuştur. Gelişmekte olan ve fakir ülkeler artık plastik kullanımını toplu halde benimsemektedir, bu da küresel plastik üretimi ve tüketiminde artışa neden olmaktadır. Çoğu atık plastik çöplere bırakılmakta, yakılmakta veya geri dönüştürülmektedir, ancak çoğu yanlış yönetilmekte ve doğal çevreye karışmaktadır. Son zamanlarda plastik üretim oranı karbon emisyonlarını geçmiştir (Şekil 1) (Borrelle ve diğ., 2017).



Şekil 1. Küresel karbon emisyonu ve plastik üretimi (Borrelle ve diğ., 2017).

Petrol bazlı plastikler dünya çapında yaygın olarak kullanılmakta olup, 2015 yılı küresel üretimi 300 milyon tonu aşmıştır (Wu ve diğ., 2017). En yaygın kullanılan plastikler, küresel plastik üretiminin yaklaşık %90'ını temsil eden; polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polistiren (PS) ve polietilen tereftalat (PET) (Tablo 1) (Venghaus ve Barjenbruch, 2017). Bu plastikler, birçok uygulama için ticari olarak tercih edilen ve çevrede parçalanmaya karşı dirençli olan kararlı karbon-hidrojen bağlarına sahiptir. Ancak kalıcılıkları nedeniyle plastik çöpler toprakta, karada, nehirde, gölde ve okyanusta birikmektedir (Wu ve diğ., 2017).

Tablo 1. Plastiklerin özellikleri, üretim hacimleri ve kullanım alanları (Venghaus ve Barjenbruch, 2017).

Plastik çeşitleri	Kısaltma	Yoğunluk (g/cm ³)	Üretim hacmi %'si	Kullanım alanları
düşük-yoğunluklu polietilen	PE-LD	0,91– 0,93	21	plastik poşetler, pipet, şişe
yüksek-yoğunluklu polietilen	PE-HD	0,94	17	kutu, boru
polipropilen	PP	0,83– 0,85	24	şişe kapağı
polistiren	PS	1,05	6	elektronik cihazların kasası, ısı yalıtım malzemesi, ambalaj
polietilen tereftalat	PET	1,37	7	şişe
polivinil klorür	PVC	1,38	19	Folyo, boru

Mikroplastikler, büyük plastik parçaların hava olayları, su akımları ve ultraviyole ışınlar etkisiyle degradasyona uğraması sonucu oluşan 5 mm'den küçük polimerik küçük plastik taneciklerdir. İlk olarak Thompson ve diğ., (2004) tarafından kullanılan "Mikroplastik" terimi genel olarak 5 mm'den küçük olan plastik parçacıklar olarak tanımlanmıştır. Daha sonra mikroplastikler boyut büyüklüğüne göre; küçük (1 µm-1000 µm) ve büyük (1000 µm-5000 µm) mikroplastikler olarak iki grupta ele alınmıştır (Erni-Cassola ve diğ., 2017; Yurtsever, 2019).

Mikroplastikler; şekil, renk, özgül ağırlık, boyut, kimyasal içeriği gibi özellikler bakımından değişebilen kompleks yapılu plastik parçalardır. Bir plastik, insanların faaliyetleriyle ve/veya çevresel etkilerle parçalanarak milyonlarca mikroplastik parçacıklarına dönüşebilmektedir. Mikroplastikler foto-oksidatif parçalanma, hidrofobik yüzey, kirleticileri taşıma potansiyelleri, yüzücülük, kalıcı organik kirletici absorplayabilmeleri gibi niteliklerinden dolayı su kaynaklarında büyük tehlike yaratmaktadır (Özkor ve Dulkadiroğlu, 2022).

Mikroplastik kirliliği, insan yapımı küresel değişimin görünür ve somut bir parçası haline gelmiş ve kamuoyunun önemli ölçüde ilgisini çekmiştir. Mikroplastikler ekosistemler boyunca parçalanıp

yayılmaktadır. Bu arada mikroplastiklere tutunan mikroorganizmaların çevreyi ve insan sağlığını tehdit etmesi beklenmektedir (Chai ve diğ., 2020). Mikroplastikler artık atmosferde, suda, toprakta ve diğer çevresel ortamlarda neredeyse her yerde bulunan önemli bir çevre kirleticisi olarak kabul edilmektedir. Küçük parçacık boyutları ve çok yavaş biyolojik bozunma hızları nedeniyle organizmalar tarafından kolayca emilebilirler ve daha sonra besin ağları yoluyla taşınabilirler (Horton ve diğ., 2017a; Hurley ve Nizzetto, 2018; Liu ve diğ., 2018).

Bu derleme çalışmasında mikroplastiklerin kaynağı ve oluşumu, doğada ne şekilde yayıldığı, su, toprak ve atmosferde birikimi, canlılara ve doğaya verebileceği zararlar ve riskler tartışılmıştır. Plastik ürünlerin günümüzde çok yaygın olarak kullanılması, atık yönetim planlarının yeterli olması, plastik atıkların doğada kontrolsüz biçimde yayılması ve çevresel kalıcılığı nedeniyle bu konu önem arz etmektedir.

Plastiklerin Kullanım Alanları ve Özellikleri

Sağlam, hafif ve ucuz olması nedeniyle 1950'lerden itibaren üretilmeye başlayan plastik bugün günümüzün vazgeçilmez bir ürünü haline gelmiştir (Barnes ve diğ., 2009). Nüfus artışı ile küresel plastik üretimindeki artış oranının doğrusal olmayışı beraberinde kişisel plastik tüketiminin arttığını da göstermektedir (Andrady, 2017; Bozdaş ve diğ., 2020).

Özel nitelikleri nedeniyle plastikler, modern toplumda doğal olarak türetilmiş birçok malzemenin yerini almıştır (Lebreton ve Andrady, 2019). Uygulamalar arasında tek kullanımlık yiyecek ve içecek kapları, ısı yalıtımı, ev ve işyeri mobilyaları, elektrikli ve elektronik cihazlar, araç iç mekanları, oyuncaklar, kumaşlar, yüzey kaplamaları, torbalar ve ilaç dağıtım cihazları ve hatta tıbbi cihazlar (örn. yapay eklemler, kuvözler, intravenöz yer almaktadır (Hale ve diğ., 2020).

Plastiklerin renk, esneklik, alev geciktiricilik ve ultraviyole (UV) direnci gibi özelliklerini değiştirmek için organik veya inorganik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu katkı maddeleri ana ürünlerden oluşan parçalarla birlikte hareket edebilmektedir. Performansı değiştirmek veya maliyeti azaltmak için plastiklere oluşumları sırasında fonksiyonel veya basit genişleticiler olan polimerik olmayan dolgu maddeleri de eklenebilmektedir. Bu değişikliklerin, ürünün genel yoğunluğunu ve dolayısıyla su sistemlerindeki fiziksel kaderini bile değiştirebilmesi dikkat çekicidir. Katkı maddeleri, reaksiyona girmemiş monomerler, bozulanlar ve diğer malzemeler (nanopartiküller dahil), özelliklerinin ve çevre koşullarının bir fonksiyonu olarak polimer matrisinden salınabilmektedir (Hale ve diğ., 2020).

Mikroplastiklerin Kaynağı, Oluşumu ve Çeşitleri

Uygun olmayan insan faaliyetleri ve/veya düzensiz atık yönetimi nedeniyle plastik yük çevreye karışmaktadır (Barnes ve diğ., 2009). Plastiklerin ana yükü, üretim ve işleme birimleri, kanalizasyon arıtma ve biyokatı atıklar yoluyla karadan kaynaklanmaktadır. Rekreasyon faaliyetleri de aynı zamanda su ortamında önemli miktarda plastik yüküne katkıda bulunmaktadır. Dolayısıyla, plastiklerin karasal birikimi sonunda okyanus ve nehir çevresine akmaktadır. Mikroplastiklerin başlıca kaynakları arasında, temizlik ve kişisel bakım ürünlerinde aşındırıcı temizleyiciler olarak daha büyük plastik öğelerin ve küçük plastik parçacıkların parçalanması yer almaktadır (Şekil 2) (Calero ve diğ., 2021).



Şekil 2. Çevredeki mikroplastik kaynakları (Ahmed ve diğ., 2022).

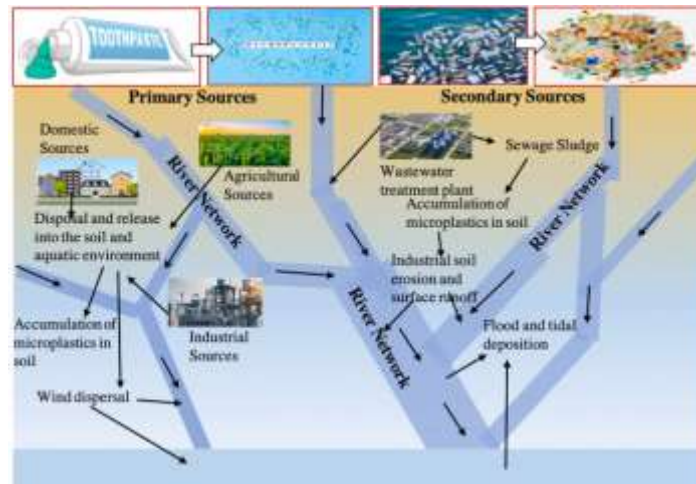
Araç lastiklerinin aşınması ve yıpranması, araç taşımacılığı, yol işaretleri ve frenler çevredeki başlıca mikroplastik kaynakları arasında sayılabilir ve kişi başına yılda ~0,81 kg'a karşılık gelmektedir (Hartline ve diğ., 2016). Diğer bir ikincil mikroplastik kaynağı ise yılda 760-4500 ton mikroplastik yayan suni çimdir (Kole ve diğ., 2017). Sudaki mikroplastik kirliliğinin kaynakları kıyı ve kara kaynaklı turizm, ticari balıkçılık, rekreasyon, deniz endüstrileri ve deniz taşıtlarıdır (Cole ve diğ., 2011). Mikroplastikler aynı zamanda çöplükler (He ve diğ., 2019), farklı arazi uygulamalarının kanalizasyon çamurları (Nizzetto ve diğ., 2016), sulama akışı (Gündoğdu ve diğ., 2018), organik gübre ve atıklar gibi birçok yoldan da toprağa girebilmektedir.

Mikro boncukların kişisel bakım ürünlerinde ve sentetik tekstil elyaflarında kullanılması, mikro plastiğin banyo drenajından tatlı su ekosistemine kadar uzanan başka bir yolu olabilmektedir. Bu nedenle, mikroplastiklerin kanalizasyon arıtma tesisi yoluyla verimli bir şekilde uzaklaştırılması, ekosisteme verilen emisyonların azaltılması açısından kritik öneme sahiptir. En fazla plastik çöp yığınının, şişe, alışveriş çantası ve kişisel hijyen ürünleri gibi plastik maddelerin daha yüksek oranda tüketildiği yoğun nüfuslu bölgelerden geldiği tahmin edilmektedir. Bu nedenle, tatlı su ve deniz ortamlarında önemli miktarda mikroplastik kalıntıların birikme potansiyeli olabilmektedir (Cózar ve diğ., 2014; Sanchez ve diğ., 2014; Campbell ve diğ., 2017). Öte yandan, tekstil yıkama sonucu mikroplastik boyutlu liflerin açığa çıktığı yaygın olarak rapor edilmiştir (Browne ve diğ., 2011; Dris ve diğ., 2015; Napper ve Thompson, 2016). Bu sonuçta tatlı su kaynaklarına ulaşmakta ve biyotaya zarar vermektedir.

Mikroplastik parçacıklar boyuta, renge, bileşime ve yoğunluğa göre değişiklik gösterir ve farklı türlerle ayrılır. Boyut aralığı 25 mm'den büyük, 5 ila 25 mm arasında, 1 ila 5 mm arasında ve 1 nm ila 1 µm arasında olan plastik partiküller sırasıyla makro, mezo, mikro ve nano olarak tanımlandı (Lee ve diğ., 2015; Gigault ve diğ., 2018). Kaynaklarına ve kullanımına göre mikroplastikler birincil ve ikincil olarak sınıflandırılır.

Birincil mikroplastikler

Birincil mikroplastikler, mikroskobik olarak üreticiler tarafından üretilmekte ve diş macunu, temizleyiciler ve diğer kozmetikler gibi kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaktadır (Duis ve Coors, 2016; Auta ve diğ., 2017). Birincil mikroplastikler, kişisel bakım ürünlerine, petrol ve doğal gaz çıkarımı için sondaj sıvılarına, aşındırıcı temizlik için kullanılan ürünlere veya deterjanlara kasıtlı olarak eklenmektedir (Şekil 3) (Kershaw ve diğ., 2019).



Şekil 3. Mikroplastiklerin ana kaynaklarının ve bunların kara ve deniz ortamında birikmesi ve taşınmasının şematik gösterimi (Horton ve diğ., 2017b; Islam ve diğ., 2022).

Genellikle yaklaşık 0,25 mm boyutunda olan küçük plastik parçacıklar, güzellik ürünlerinde ve endüstriyel aşındırıcı kumlama maddelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Granüller ve tozlar gibi mikroplastik boyutlardaki parçacıklar çok çeşitli uygulamalarda açıkça kullanılmaktadır (Sharma ve Chatterjee, 2017; Ng ve diğ., 2018). Mikroplastikler farklı boyutlarda, yani aynı üründe farklı boyutta granüller göstermektedir. Birincil mikroplastiklerin evlerdeki fabrikalardan ve kanalizasyonlardan doğrudan çevreye boşaltılması söz konusudur. Cilt bakım ürünlerinden çıkan mikroplastik tanecikler,

atık su ile birlikte kanalizasyon sistemi yoluyla taşınmakta (Kalčíková ve diğ., 2017) ve kanalizasyon yoluyla etkili bir şekilde elimine edilemeyerek ve dolayısıyla ekosistemde birikmektedir.

Tıbbi alanlarda diş ve ilaç taşıyıcılarında kullanılan mikroplastikler atık sular yoluyla çevreye karışmaktadır. Birincil mikroplastiklerin küçültülmüş boyutu ve daha düşük algılanabilirliği, sulu sistemlerden uzaklaştırılmayı zorlaştırmaktadır (Auta ve diğ., 2017). Birincil mikroplastiklerin şaşmaz deşarjının yanı sıra, UV ve ısının etkisi altındaki daha büyük plastik kalıntıları, rüzgarlar ve okyanus akıntıları gibi mekanik kuvvetlerin yardımıyla yavaş yavaş kırılğan hale gelebilir ve daha sonra daha küçük parçacıklara parçalanabilir (Thompson, 2015).

İkincil mikroplastikler

Plastik torbalar, kasalar, şişeler ve özellikle halatlar ve ağlar gibi daha büyük plastik parçalarının bozulması sonucu oluşan mikroplastiklerdir ve çevrede bulunan mikroplastiklerin çoğunluğunu bu plastikler oluşturmaktadır (Şekil 3) (Waller ve diğ., 2017). Plastiklerin parçalanması sıcaklığa ve UV radyasyonunun miktarına bağlıdır (Li ve diğ., 2016). Atmosferde meydana gelen parçalanmanın yanı sıra, yıkama sırasında kumaşlardan salınan liflerde olduğu gibi, birçok malzeme kullanım sırasında parçalanarak atmosferde mikro boyutlu parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır (De Falco ve diğ., 2019). İkincil mikroplastikler, hâlihazırda atmosferde bulunan büyük plastiklerin ultraviyole ışık, dalga aşınması veya mikrobiyal bozunması nedeniyle artan bozulma veya parçalanması nedeniyle oluşur. Çevresel mikroplastikler, diğer plastik döküntülerle karşılaştırıldığında neredeyse bilinmeyen olumsuzluklara ve toksik özelliklere sahip olan 100 nm nanoplastikler üretecek şekilde bozulmaktadır (Koelmans, 2015).

Mikroplastiklerin doğada yayılışı

Mikroplastikler küresel ölçekte yüzey sularında, kıyı şeritlerinde, karasal sularda, toprakta, çökeltilerde ve atmosferde bulunmuştur. Bu bağlamda Kuzey Kutbu'nda derin deniz çökeltilerinde, deniz suyunda ve buzullarda mikroplastikler tespit edilmiştir (González-Pleiter ve diğ., 2020).

Küresel plastik atık üretiminin %21 ila 42'sinin çöp sahalarında depolandığı ve sızdırma yoluyla su kütlelerine ulaştığı kaydedilmektedir. Deniz ve okyanus, mikroplastiklerin ana yutakları olarak görülürken, tatlı sular ve karasal ortamlar ana kaynaklardır. Aslında, ilk araştırmalar nehirler yoluyla okyanuslara ulaşan mikroplastik çöplerin toprakta bulunan parçacıkları içerdiğini buldu (Horton ve diğ., 2017a). Bu, bazı karasal ve tatlı su alanlarındaki yüksek mikroplastik konsantrasyonlarının da gösterdiği gibi, tatlı suların ve toprakların aynı zamanda mikroplastik havuzu olduğu anlamına gelir (Nizzetto ve diğ., 2016).

Boyutları küçüldükçe biyobirikim potansiyelleri arttığından, hem in vivo hem de in vitro maruziyetin yaygın sağlık riskine işaret ettiğinden, mikroplastikler 'ortaya çıkan kirletici maddeler' olarak özel bir endişeye sahiptir. Bu küçük parçacıklar, plankton ve balıklardan kuşlara ve hatta memelilere kadar çeşitli tatlı su organizmaları tarafından yutulabilir ve sudaki besin ağı boyunca birikebilir. Üstelik plastiklerdeki kimyasal katkı maddeleri, çevredeki ortamdan organik kirleticileri adsorbe etme ve yaban hayatının birleşik toksik madde havuzuna maruziyetini artırma eğilimindedir (Anbumani ve Kakkar, 2018).

Su Ortamında Mikroplastiklerin Varlığı

Su ortamında mikroplastik kirliliği yaygındır. Su ortamındaki mikroplastiklerin ana kaynakları, ambalaj malzemeleri, plastik kaplar, kişisel bakım ürünleri, plastik ürünler üretimi için hammadde, hava püskürtme ve ticari deşarj gibi polimerik ürünlerin evsel kanalizasyon deşarjıdır (Jiang, 2018). Ek olarak, plastik paletler, olta takımları ve bina boyaları gibi kaynakların yüzey suyu kütlelerine yılda yaklaşık 1000 ila 80.000 ton mikroplastik saldığı tahmin edilmektedir (Vivekanand ve diğ., 2021).

Mikroplastiklerin su sistemlerine girişi farklı kaynaklardan meydana gelmekte ve birden fazla yolu takip etmektedir (Browne, 2015). Bu kaynaklar, plastik ürünlerin imalatı, su ve atıksu arıtma tesisleri, endüstriyel veya tarımsal atıklar, plastiklerin hava koşullarına maruz kalması, balıkçılık veya su ürünleri yetiştiriciliğidir. Ayrıca tarımda kullanılan mikrokapsül gübrelerde karalar yoluyla okyanuslara akan deniz ekosistemindeki mikroplastik kirliliğinin birincil kaynağı arasında yer almaktadır (Katsumi ve diğ., 2020).

Arktik'ten Antarktika'ya kadar deniz biyotasında mikroplastiklerin oluşumu, akıbeti, dağılımı ve birikmesi hakkında kapsamlı bilgi mevcuttur. Ancak tatlı su ortamındaki kökeni iyi bilinmemektedir ve araştırılmamıştır. Mikroplastiklerle ilgili mevcut incelemeler sudaki mikroplastik parçacıkların varlığına ve bolluğuna vurgu yapmaktadır (Anbumani ve Kakkar, 2018).

Su ekosistemindeki plastik atıklar toplam atıkların %80'ini oluşturmaktadır. Düşük yoğunluğu ve dayanıklılığı nedeniyle plastik nehirler ve rüzgaryoluyla geniş mesafelere taşınmakta, böylece izole adalarda, Arktik ve Antarktika bölgesinde, bulunmaktadır. Kuzey Pasifik ve Kuzey Atlantik Okyanusu'nda iki büyük çöp alanı oluşmuştur. 1997 yılında keşfedilen büyük Pasifik çöp yığını, yaklaşık olarak Orta Avrupa kadar büyüktür ve kilometrekare başına 1 milyon plastik parçacık ve parça içerdiği tahmin edilmektedir. Mikroplastiklerin, çöp yığınları dışında su ortamında her yerde bulunduğu yakın geçmişte yapılan bilimsel çalışmalarda da gösterilmiştir (Venghaus ve Barjenbruch, 2017).

Denizlerde mikroplastikler

Dünya çapındaki okyanuslar plastik atıklar için bir havuz görevi görmektedir. Sahillerde, yüzey sularında, su sütunu boyunca ve biyota içerisinde her yerde plastik atıklara rastlamak mümkündür. Üstelik mikroplastikler, geniş bir okyanus akıntısı sisteminde daha fazla birikme eğilimindedir.

Plastik atıklar okyanus çöpünün yaklaşık %80-85'ini oluşturmaktadır (Barnes, 2019, Ostle ve diğ., 2019). Yılda 400 milyon tonluk küresel plastik üretimiyle (Henry ve diğ., 2019), 2025 yılına kadar 11 milyar metrik ton plastiğin çevrede birikmesi beklenmektedir (Brahney ve diğ., 2020). Elli yıl içinde plastik üretimi 600 milyar ABD doları tutarında küresel bir endüstriye dönüştü (Uheida ve diğ., 2021). Küresel olarak üretilen plastiklerin yaklaşık %60'ının halihazırda çevrede birikmiş olması muhtemeldir. Plastik atıkların yalnızca %9'u geri dönüştürülmekte (yalnızca gelişmiş ülkelerde) ve geri kalan %91'i yüzyıllar boyunca çevrede kalmaktadır (Brooks ve diğ., 2018; Sridharan ve diğ., 2021).

Tatlı sularda mikroplastikler

Son araştırma bulguları göllerde, nehirlerde ve haliçlerde mikroplastiklerin varlığını ortaya çıkarmıştır (Sruthy ve Ramasamy, 2017; D'Avignon ve diğ., 2022). Mikroplastikler, plastik parçacıkların su sütununda parçalanması, plastik parçacıkların karadan su havzasına sızması ve atıksu arıtma tesislerinden doğrudan atıksu deşarjı (evsel ve endüstriyel işlemler) vb. yoluyla tatlısu ortamına girebilmektedir. Mikroplastiklerin, en kalabalık ve turizm bölgelerinin yakınında, tatlısu ekosistemlerine yakın yerlerde daha yüksek konsantrasyonlarda meydana geldiği kaydedilmektedir. ABD'de Los Angeles Nehri'nden 1-5 mm boyutunda 12.000 adet plastik pelet/m³ tespit edilmiştir (Moore ve diğ., 2011).

Tatlı su ortamındaki mikroplastiklerin kökeni iyi bilinmemektedir ve araştırılmamıştır. Her ne kadar birçok yazar mikroplastiklerin tatlı su matrislerinde birikimini araştırmış olsa da, bunların bolluğu, akıbeti ve tatlı su biyotası üzerindeki ekotoksikolojik etkileri hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Mikroplastiklerle ilgili mevcut incelemeler sudaki mikroplastik parçacıkların varlığına ve bolluğuna vurgu yapmaktadır (Anbumani ve Kakkar, 2018).

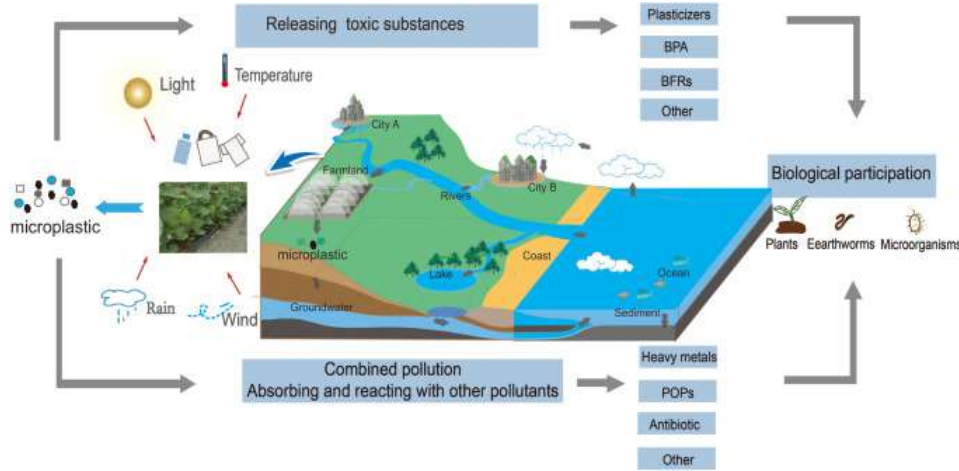
Karasal Ortamda Mikroplastiklerin Varlığı

Karasal ortamda mikroplastik oluşumu, su ortamındakiyle karşılaştırıldığında daha iyi analiz edilmemiş ve incelenmemiştir; ancak mevcut veriler toprakta mikroplastik kirliliğinin mevcut olduğunu göstermektedir. Karasal çöp, karasal sistemdeki mikroplastik kirliliğinin önemli bir kaynağıdır (Hurley ve Nizzetto, 2018).

Tarımsal topraktaki mikroplastiklerin en önemli kaynakları malçlamadan kalan plastik parçalar, biyokatılar (kanalizasyon çamuru), atmosferik birikim, belediye atıkları (kompost) ve plastik kaplama gübreleridir (Şekil 4) (Bläsing ve Amelung, 2018; Rodriguez-Seijo ve diğ., 2017; Liu ve diğ., 2018). En büyük kaynak tarımsal plastiktir (Hurley ve Nizzetto, 2018). He ve diğ., (2018) plastik filmin tarım sektöründe malçlama olarak yaygın şekilde uygulanması nedeniyle, kullanılan plastik film miktarının 6000'den 1,2 milyon tona (1982–2011) çıktığını belirtmektedir.

Mikroplastikler özel yüzey yapıları ve özellikleri nedeniyle, ağır metalleri ve organik kirleticileri toprak çözeltisinden adsorbe etme ve bunları toprakta yerel olarak yoğunlaştırma yeteneğine sahiptir (Rillig, 2012). Mikroplastiklerin aynı zamanda toprak-bitki sistemini ve toprak organizmalarını

etkileyebileceğini gösteren giderek artan sayıda kanıt bulunmaktadır (Huerta Lwanga ve diğ., 2016). Bununla birlikte, özellikle toprak ortamlarında mikroplastik kirliliğine ilişkin araştırmalar henüz başlangıç aşamasındadır (Chai ve diğ., 2020).

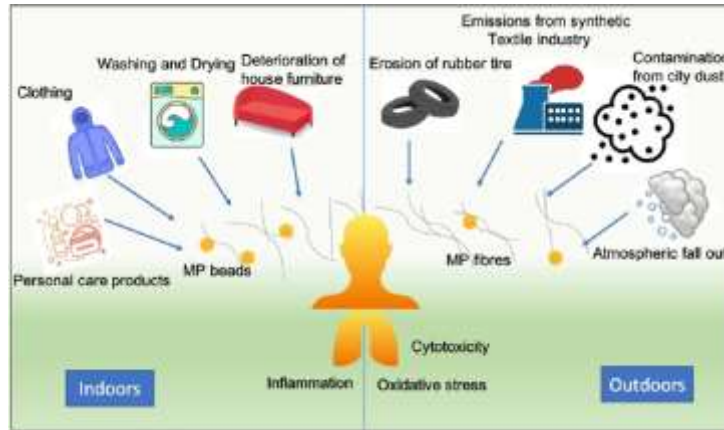


Şekil 4. Toprak sisteminde kirletici madde olarak bulunan mikroplastikler (Sajjad ve diğ., 2022).

Atmosfer Ortamında Mikroplastiklerin Varlığı

Havadaki mikroplastik kirliliği, plastiklerin atmosferde her yerde bulunması, kalıcılığı ve potansiyel toksisitesi nedeniyle artan endişeye sahip bir çevresel sorundur (An ve diğ., 2020). Mikroplastikler atmosfere çok sayıda ulaşım, endüstriyel ve aerosol emisyonuyla karışmaktadır. Rüzgar ayrıca mikroplastiklerin karasal yüzeyden havaya yayılmasına da neden olmaktadır (Abbasi ve diğ., 2019). Mikroplastiklerin havadaki taşınması da düşük yoğunluk ve boyuttan dolayı kırılgen yüzeyden kaynaklanmaktadır, dolayısıyla mikroplastikler havada kolayca taşınabilmektedir (Liu ve diğ., 2019). Mikroplastikler atmosfere salındıklarında sıklıkla su buharına veya yağmur sularına karışmaktadır. Yağışla beraber su kütlelerine veya kara yüzeyine inmektedir (Klein ve Fischer, 2019).

Son yıllarda mikroplastikler üzerine yapılan çalışmaların çoğu su ve tortul ortamlara odaklanmıştır, ancak kentsel atmosferdeki mikroplastikler üzerine çok az araştırma yapılmıştır (Liu ve diğ., 2022). Bugüne kadar sadece birkaç çalışma atmosferdeki MP'lerin varlığını incelemiştir (Chen ve diğ., 2020). İlk kez, Paris'te yürütülen bir çalışmada mikroplastikler atmosferik serpintide ortalama 118 parçacık/m²/gün olarak gözlemlenmiştir (Dris ve diğ., 2015).



Şekil 5. Atmosferdeki mikroplastik kaynakları (Habibi ve diğ., 2022).

Mikroplastiklerin Neden Olduğu Çevresel Riskler

Mikroplastik kontaminasyonu yutma, solunma veya doğrudan dermal temas yoluyla meydana gelmektedir (Rahman ve diğ., 2021). Mikroplastik kirliliğine ilişkin çalışmalar, on yılı aşkın bir süredir büyük ilgi görmüş olsa da, mikroplastikler insan sağlığı üzerindeki etkileri, deniz ürünleri, bal, süt, bira, sofraya tuzu, içme suyu ve havada mikroplastiklerin tespit edilmesinin ardından oldukça yakın zamanda dikkat çekmiştir (Cox ve diğ., 2019). Ayrıca, mikroplastiklerin insan plasentasında tanımlanması,

rahimde maruz kalma konusunda ciddi endişelere yol açmıştır (Ragusa ve diğ., 2021; Kannan ve Vimalkumar, 2021).

Plastiklerin inert materyaller olduğu düşünülse de son yıllarda yapılan birçok çalışma insanlarda mikropplastiklere maruz kalmanın sağlık risklerini tanımlamıştır. Laboratuvar hayvanlarında mikropplastikler ve plastik katkı maddelerine maruz kalmaktan kaynaklanan çeşitli toksik etkiler arasında, peroksizom proliferatörüyle aktifleştirilen reseptörlerin aktivasyonu yoluyla adipogenez ve lipit metabolizmasının bozulması, mikropplastiklere maruz kalmanın küresel olarak artan obezite prevalansı ile bağlantılı olabileceğini düşündürmektedir (Kannan ve Vimalkumar, 2021). Ayrıca mikropplastiklerin canlı organizmaların büyümesini, gelişmesini ve üremesini engelleyerek onlar üzerinde olumsuz etkileri olduğu bildirilmektedir (Lambert ve diğ., 2017; Strungaru ve diğ., 2019).

Birçok çalışma, mikropplastiklerin birçok deniz ve kara canlısı tarafından yutulabileceğini ortaya koymaktadır (Pan ve diğ., 2021). Dünyadaki yaklaşık 700 su türü, deniz kaplumbağaları, penguenler ve diğer kabuklular da dahil olmak üzere mikropplastiklerin girişi nedeniyle olumsuz etkilendiği bildirilmektedir (Marn ve diğ., 2020). Mikropplastikler boyutları ve değişken etkileri nedeniyle büyüyen mikroorganizmalara yaşam alanı sağlamaktadır (Yang ve diğ., 2020). Mikropplastikler, DDT, polibromlu difenil eterler ve üretim sırasında suda bulunan diğer katkı maddeleri gibi tehlikeli organik kirleticileri kolayca birikebilmekte ve böylece konsantrasyonlarını yükseltebilmekte ve besin zincirleri yoluyla insana ulaşabilmektedir (Campanale ve diğ., 2020). Bu durum, organizmaların yanı sıra insan sağlığı için de önemli potansiyel riskler oluşturacağını göstermektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Mikropplastikler foto-oksidatif parçalanma, hidrofobik yüzey, kirleticileri taşıma potansiyelleri, yüzücülük, kalıcı organik kirletici absorplayabilmeleri gibi niteliklerinden dolayı büyük tehlike yaratmaktadır. Sıcaklığa ve UV radyasyonunun miktarına bağlı olarak birçok malzeme parçalanarak mikro boyutlu parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır. Son zamanlarda Arktik deniz buzu, Antarktika, uzak dağ sıraları ve derin okyanus çukurları dahil olmak üzere bir çok bölge mikropplastik parçalara rastlanılmıştır.

Plastik kirliliği, modern toplumda plastik ürünlerin sürdürülemez şekilde kullanılması ve imha edilmesi sonucu meydana gelmektedir. Bu durum ekonomileri, ekosistemleri ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Mevcut temizleme stratejileri, plastik kirliliğinin olumsuz etkilerini hafifletmeye çalışmakta ancak çevreye giren artan miktarlardaki plastikle rekabet edememektedir. Bu nedenle, küresel multidisipliner bir yaklaşımla çevreye plastik girdilerinin azaltılmasına öncelik verilmelidir. Yanlış yönetilen atıklar, plastiklerin yaşam döngüsünde, özellikle de üretim, tüketim ve bertaraf aşamalarında Entegre Atık Yönetim Sistemi yoluyla iyileştirmeler yapılmasıyla azaltılabilecektir. Plastik atık yönetiminin temeli, plastik atıkların döngüsel ekonomiye ve biyoekonomiye dönüştürülmesine yönelik yöntemler geliştirmek olmalıdır. Bu kapsamda plastiğin sağlık ve çevresel etkilerini azaltmak için; üretim ve tüketimin düzenlenmesi, plastik kullanımının azaltılması, geri dönüştürülmüş plastiklere olan talebin artırılması, yenilenebilir enerjinin geri dönüşüm için kullanılması; atık konusunda üretici sorumluluğunun artırılması; atık toplama sistemlerinde iyileştirmeler yapılması, biyolojik bazlı ve biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin kullanımı gibi yöntemlerin tercih edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abbasi, S., Keshavarzi, B., Moore, F., Turner, A., Kelly, F. J., Dominguez, A. O., & Jaafarzadeh, N. (2019). Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran. *Environmental pollution*, 244, 153-164.

Ahmed, R., Hamid, A. K., Krebsbach, S. A., He, J., & Wang, D. (2022). Critical review of microplastics removal from the environment. *Chemosphere*, 293, 133557.

An, L., Liu, Q., Deng, Y., Wu, W., Gao, Y., & Ling, W. (2020). Sources of microplastic in the environment. *Microplastics in terrestrial environments: Emerging contaminants and major challenges*, 143-159.

Anbumani, S., & Kakkar, P. (2018). Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 14373-14396.

- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine pollution bulletin*, 119(1), 12-22.
- Auta, H. S., Emenike, C. U., & Fauziah, S. H. (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment international*, 102, 165-176.
- Barnes, D. K., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences*, 364(1526), 1985-1998.
- Barnes, S. J. (2019). Understanding plastics pollution: The role of economic development and technological research. *Environmental pollution*, 249, 812-821.
- Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of the total environment*, 612, 422-435.
- Borrelle, S. B., Rochman, C. M., Liboiron, M., Bond, A. L., Lusher, A., Bradshaw, H., & Provencher, J. F. (2017). Opinion: Why we need an international agreement on marine plastic pollution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(38), 9994-9997.
- Bozdaş, K., Üstün, G. E., & Aygün, A. (2020). Atıksu Arıtma Tesislerinde Mikro Plastikler ve Giderim Yöntemleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 25(3), 1577-1592.
- Brahney, J., Hallerud, M., Heim, E., Hahnenberger, M., & Sukumaran, S. (2020). Plastic rain in protected areas of the United States. *Science*, 368(6496), 1257-1260.
- Brooks, A. L., Wang, S., & Jambeck, J. R. (2018). The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade. *Science advances*, 4(6), eaat0131.
- Browne, M. A. (2015). Sources and pathways of microplastics to habitats. *Marine anthropogenic litter*, 229-244.
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental science & technology*, 45(21), 9175-9179.
- Calero, M., Godoy, V., Quesada, L., & Martín-Lara, M. Á. (2021). Green strategies for microplastics reduction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 28, 100442.
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *International journal of environmental research and public health*, 17(4), 1212.
- Campbell, S. H., Williamson, P. R., & Hall, B. D. (2017). Microplastics in the gastrointestinal tracts of fish and the water from an urban prairie creek. *Facets*, 2(1), 395-409.
- Chai, B., Wei, Q., She, Y., Lu, G., Dang, Z., & Yin, H. (2020). Soil microplastic pollution in an e-waste dismantling zone of China. *Waste Management*, 118, 291-301.
- Chen, G., Feng, Q., & Wang, J. (2020). Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Science of the Total Environment*, 703, 135504.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine pollution bulletin*, 62(12), 2588-2597.
- Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., & Dudas, S. E. (2019). Human consumption of microplastics. *Environmental science & technology*, 53(12), 7068-7074.
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., ... & Duarte, C. M. (2014). Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28), 10239-10244.
- D'Avignon, G., Gregory-Eaves, I., & Ricciardi, A. (2022). Microplastics in lakes and rivers: an issue of emerging significance to limnology. *Environmental Reviews*, 30(2), 228-244.

- De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M., & Avella, M. (2019). The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific reports*, 9(1), 6633.
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., & Tassin, B. (2015). Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry*, 12(5), 592-599.
- Duis, K., & Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe*, 28(1), 1-25.
- Erni-Cassola, G., Gibson, M. I., Thompson, R. C., Christie-Oleza, J. A. (2017). Lost, but found with Nile red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 µm) in environmental samples. *Environmental science & technology*, 51(23), 13641-13648.
- Espinosa, C., Beltrán, J. M. G., Esteban, M. A., & Cuesta, A. (2018). In vitro effects of virgin microplastics on fish head-kidney leucocyte activities. *Environmental Pollution*, 235, 30-38.
- Gigault, J., Ter Halle, A., Baudrimont, M., Pascal, P. Y., Gauffre, F., Phi, T. L., ... & Reynaud, S. (2018). Current opinion: what is a nanoplastic?. *Environmental pollution*, 235, 1030-1034.
- González-Pleiter, M., Velázquez, D., Edo, C., Carretero, O., Gago, J., Barón-Sola, Á., ... & Fernández-Piñas, F. (2020). Fibers spreading worldwide: Microplastics and other anthropogenic litter in an Arctic freshwater lake. *Science of the Total Environment*, 722, 137904.
- Gündoğdu, S., Çevik, C., Güzel, E., & Kilercioğlu, S. (2018). Microplastics in municipal wastewater treatment plants in Turkey: a comparison of the influent and secondary effluent concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 1-10.
- Habibi, N., Uddin, S., Fowler, S. W., & Behbehani, M. (2022). Microplastics in the atmosphere: A review. *J. Environ. Expo. Assess*, 1(6), 10-20517.
- Hale, R. C., Seeley, M. E., La Guardia, M. J., Mai, L., & Zeng, E. Y. (2020). A global perspective on microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(1), e2018JC014719.
- Hartline, N. L., Bruce, N. J., Karba, S. N., Ruff, E. O., Sonar, S. U., & Holden, P. A. (2016). Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments. *Environmental science & technology*, 50(21), 11532-11538.
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., & Lei, L. (2018). Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 109, 163-172.
- He, P., Chen, L., Shao, L., Zhang, H., & Lü, F. (2019). Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics?-Evidence of microplastics in landfill leachate. *Water research*, 159, 38-45.
- Henry, B., Laitala, K., & Klepp, I. G. (2019). Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment. *Science of the total environment*, 652, 483-494.
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017b). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the total environment*, 586, 127-141.
- Horton, AA, Svendsen, C., Williams, RJ, Spurgeon, DJ ve Lahive, E. (2017a). Thames Nehri'nin kollarındaki çökeltilerdeki büyük mikroplastik parçacıklar, Birleşik Krallık – Bolluk, etkili ölçüm için kaynaklar ve yöntemler. *Deniz kirliliği bülteni* , 114 (1), 218-226.
- Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Gooren, H., Peters, P., Salánki, T., Van Der Ploeg, M., ... & Geissen, V. (2016). Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Environmental science & technology*, 50(5), 2685-2691.
- Hurley, R. R., & Nizzetto, L. (2018). Fate and occurrence of micro (nano) plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 1, 6-11.
- Islam, T., Li, Y., Rob, M. M., & Cheng, H. (2022). Microplastic pollution in Bangladesh: research and management needs. *Environmental Pollution*, 119697.

- Issac, M. N., & Kandasubramanian, B. (2021). Effect of microplastics in water and aquatic systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 19544-19562.
- Jiang, J. Q. (2018). Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review. *Sustainable production and consumption*, 13, 16-23.
- Kalčíková, G., Gotvajn, A. Ž., Kladnik, A., & Jemec, A. (2017). Impact of polyethylene microbeads on the floating freshwater plant duckweed *Lemna minor*. *Environmental Pollution*, 230, 1108-1115.
- Kannan, K., & Vimalkumar, K. (2021). A review of human exposure to microplastics and insights into microplastics as obesogens. *Frontiers in Endocrinology*, 12, 724989.
- Kershaw, P. J., Turra, A., & Galgani, F. (2019). Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean.
- Klein, M., & Fischer, E. K. (2019). Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. *Science of the Total Environment*, 685, 96-103.
- Koelmans, A. A. (2015). Modeling the role of microplastics in bioaccumulation of organic chemicals to marine aquatic organisms. A critical review. *Marine anthropogenic litter*, 309-324.
- Kole, P. J., Löhr, A. J., Van Belleghem, F. G., & Ragas, A. M. (2017). Wear and tear of tyres: a stealthy source of microplastics in the environment. *International journal of environmental research and public health*, 14(10), 1265.
- Lambert, S., Scherer, C., & Wagner, M. (2017). Ecotoxicity testing of microplastics: Considering the heterogeneity of physicochemical properties. *Integrated environmental assessment and management*, 13(3), 470-475.
- Lebreton, L., & Andrady, A. (2019). Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Communications*, 5(1), 1-11.
- Li, J., Qu, X., Su, L., Zhang, W., Yang, D., Kolandhasamy, P., ... & Shi, H. (2016). Microplastics in mussels along the coastal waters of China. *Environmental pollution*, 214, 177-184.
- Liu, K., Wang, X., Fang, T., Xu, P., Zhu, L., & Li, D. (2019). Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai. *Science of the total environment*, 675, 462-471.
- Liu, M., Lu, S., Song, Y., Lei, L., Hu, J., Lv, W., ... & He, D. (2018). Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. *Environmental pollution*, 242, 855-862.
- Liu, P., Shao, L., Li, Y., Jones, T., Cao, Y., Yang, C. X., ... & BéruBé, K. (2022). Microplastic atmospheric dustfall pollution in urban environment: Evidence from the types, distribution, and probable sources in Beijing, China. *Science of The Total Environment*, 838, 155989.
- Marn, N., Jusup, M., Kooijman, S. A., & Klanjscek, T. (2020). Quantifying impacts of plastic debris on marine wildlife identifies ecological breakpoints. *Ecology Letters*, 23(10), 1479-1487.
- Moore, C. J., Lattin, G. L., & Zellers, A. F. (2011). Quantity and type of plastic debris flowing from two urban rivers to coastal waters and beaches of Southern California. *Revista de Gestão Costeira Integrada-Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 11(1), 65-73.
- Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine pollution bulletin*, 112(1-2), 39-45.
- Nizzetto, L., Futter, M., & Langaas, S. (2016). Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?. *Environmental Science & Technology*, 50 (20), 10777-10779.
- Ostle, C., Thompson, R. C., Broughton, D., Gregory, L., Wootton, M., & Johns, D. G. (2019). The rise in ocean plastics evidenced from a 60-year time series. *Nature communications*, 10(1), 1622.
- Özkor, B., & Dulkadiroğlu, H. (2022). *Kızılırmak nehri sularında mikroplastik kirliliğinin araştırılması* (Master's thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).

- Pan, Z., Liu, Q., Jiang, R., Li, W., Sun, X., Lin, H., ... & Huang, H. (2021). Microplastic pollution and ecological risk assessment in an estuarine environment: The Dongshan Bay of China. *Chemosphere*, 262, 127876.
- Prata, J. C., Silva, A. L. P., Da Costa, J. P., Mouneyrac, C., Walker, T. R., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Solutions and integrated strategies for the control and mitigation of plastic and microplastic pollution. *International journal of environmental research and public health*, 16(13), 2411.
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., ... & Giorgini, E. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment international*, 146, 106274.
- Rahman, A., Sarkar, A., Yadav, O. P., Achari, G., & Slobodnik, J. (2021). Potential human health risks due to environmental exposure to nano-and microplastics and knowledge gaps: a scoping review. *Science of the Total Environment*, 757, 143872.
- Rillig, M. C. (2012). Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil?.
- Rodriguez-Seijo, A., Lourenço, J., Rocha-Santos, T. A. P., Da Costa, J., Duarte, A. C., Vala, H., & Pereira, R. (2017). Histopathological and molecular effects of microplastics in *Eisenia andrei* Bouché. *Environmental Pollution*, 220, 495-503.
- Sajjad, M., Huang, Q., Khan, S., Khan, M. A., Liu, Y., Wang, J., ... & Guo, G. (2022). Microplastics in the soil environment: A critical review. *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102408.
- Sanchez, W., Bender, C., & Porcher, J. M. (2014). Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: preliminary study and first evidence. *Environmental research*, 128, 98-100.
- Sharma, S., & Chatterjee, S. (2017). Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 21530-21547.
- Sridharan, S., Kumar, M., Singh, L., Bolan, N. S., & Saha, M. (2021). Microplastics as an emerging source of particulate air pollution: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126245.
- Sruthy, S., & Ramasamy, E. V. (2017). Microplastic pollution in Vembanad Lake, Kerala, India: the first report of microplastics in lake and estuarine sediments in India. *Environmental pollution*, 222, 315-322.
- Strungaru, S. A., Jijie, R., Nicoara, M., Plavan, G., & Faggio, C. (2019). Micro-(nano) plastics in freshwater ecosystems: abundance, toxicological impact and quantification methodology. *TrAC trends in analytical chemistry*, 110, 116-128.
- Thompson, R. C. (2015). Microplastics in the marine environment: sources, consequences and solutions. *Marine anthropogenic litter*, 185-200.
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic?. *Science*, 304(5672), 838-838.
- Uheida, A., Mejía, H. G., Abdel-Rehim, M., Hamd, W., & Dutta, J. (2021). Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system. *Journal of hazardous materials*, 406, 124299.
- Venghaus, D., & Barjenbruch, M. (2017). Microplastics in urban water management. *Technical Transactions*, 114(1), 137-146.
- Vivekanand, A. C., Mohapatra, S., & Tyagi, V. K. (2021). Microplastics in aquatic environment: Challenges and perspectives. *Chemosphere*, 282, 131151.
- Waller, C. L., Griffiths, H. J., Waluda, C. M., Thorpe, S. E., Loaiza, I., Moreno, B., ... & Hughes, K. A. (2017). Microplastics in the Antarctic marine system: an emerging area of research. *Science of the total environment*, 598, 220-227.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Wu, W. M., Yang, J., & Criddle, C. S. (2017). Microplastics pollution and reduction strategies. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11, 1-4.

Yang, Y., Liu, W., Zhang, Z., Grossart, H. P., & Gadd, G. M. (2020). Microplastics provide new microbial niches in aquatic environments. *Applied microbiology and biotechnology*, 104, 6501-6511.

Yurtsever, M. (2019). Nano- ve Mikroplastik'lerin İnsan Sağlığı ve Ekosistem Üzerindeki Olası Etkileri. *Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 5 (2), 17-24.

COMPARATIVE STUDY ON PHYTOCHEMICAL SCREENING AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF TAPINANTHUS LONGIFOLIA AND TAPINANTHUS GLOBIFERUS LEAVES EXTRACTS

Musa Halimatu Fago^{1} and Zainab Ahmad Muhammad²*

^{1,2}Department of Pure & Industrial Chemistry, Faculty of Natural and Applied Sciences, Umaru Musa Yaradua University, Katsina, Nigeria

ABSTRACT

The phytochemical screening and antibacterial activity of medicinal plants are associated with the quality and quantity of their bioactive constituents used in the treatment of various ailments, ranging from infectious to non-infectious diseases. The present study aims to investigate the preliminary phytochemical screening and antibacterial activity of the leaf extracts of *Tapinanthus globiferus* and *Tapinanthus longifolia* belonging to the family Loranthaceae. In this study, the powdered leaves of *Tapinanthus globiferus* and *Tapinanthus longifolia* were subjected to maceration (extraction) using ethyl acetate. The phytochemical screening was carried out on the crude extract using a standard procedure. The disk diffusion method was adopted as a local antibacterial testing method and both the crude plant extracts exhibited antibacterial activity at concentrations ranging from 250mg/ml, 125mg/ml, 62.5mg/ml, and 31.25mg/ml. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) and Minimum Bactericidal Concentration (MBC) were determined through a process of broth microdilution. The phytochemical screening of both *Tapinanthus globiferus* and *Tapinanthus longifolia* leaf extracts revealed the presence of alkaloids, flavonoids, terpenoids, tannins, steroids, cardiac glycosides, saponins, and phenolic compounds. The antibacterial activity was assessed for both ethyl acetate leaf extracts, which showed inhibitory activity against both gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*) as indicated by a clear zone of inhibition ranging from (7-13mm) in diameter. The results confirm that the MIC and MBC of the ethyl acetate extracts of *T. longifolia* and *T. globiferus* leaves were found to be effective at a concentration of 31.25 mg/ml. The results indicate that the leaf extract of *T. globiferus* exhibited higher antibacterial activity against *S. aureus* and *P. aeruginosa* compared to the leaf extract of *T. longifolia*. The results of the antibacterial activity show that both plant extracts have some level of antibacterial activity, but the extract of *T. globiferus* has greater efficacy and can be a promising source of naturally occurring antibiotics.

Keywords: *Tapinanthus longifolia*, *Tapinanthus globiferus*, Leaves Extracts, Phytochemical screening, Antibacterial activity, MIC and MBC.

INTRODUCTION

The term 'medicinal plants' refers to a wide variety of plants that are used in herbalism, and some of these plants have been shown to have medicinal properties. Medicinal plants are a rich source of compounds that can be used in the development of drugs and other therapeutic products. They also play a critical role in the cultures of many societies around the world. In addition to their medicinal value, some plants are also important sources of nutrition. Examples of plants with medicinal properties include ginger, green tea, walnuts and some others plants.(Bassam, 2012). Medicinal plants constitute the main source of new pharmaceuticals and healthcare products. Ivanova *et al.*, (2005). The use of medicinal plants in the industrialized societies has been traced to the extraction and development of several drugs from these plants as well as from traditionally used herbal medicine. Extraction and characterization of several active phytochemicals from plants have given birth to some high activity profile drugs. Vaghasiya *et al.*, (2011). Plants contain substances that can be used for beneficial purposes in one or more of their organs, and these substances can serve as precursors for the production of useful drugs. Plants that contain these substances are known as medicinal plants. Thousands of these plant species have been used to treat various ailments for generations (Ojewole, 2008). In Nigeria, the use of

traditional medicine is widespread and herbal medicines are popular in the treatment of many diseases due to the belief that they are safe, easily available and with less side effects.

Phytochemical provides health benefits for human, they are biologically active, naturally occurring chemical compounds found in plants, which provide health benefits for humans further than those attributed to macro-nutrients and micro-nutrients. Hollman *et al.*, (1996). They protect plants from disease and damage and contribute to their colour, aroma, and flavor. Phytochemicals are not essential nutrients and are not required by the human body for sustaining life but have important properties to prevent or to fight against some common diseases (Parekh and Chanda, 2007). Phytochemical screening of plants has revealed the presence of numerous chemicals including alkaloids, tannins, flavonoids, steroids, glycosides and saponins etc. Secondary metabolites of plants serve as defense mechanisms against predation by many microorganisms, insects and herbivores. Vaghasiya *et al.*, (2011).

Tapinanthus is a species in the Loranthaceae family. It is locally called Kauchi in Hausa Northern Land (Burkill, 2000). It is a semi-parasite with glabrous pendulous stems up to 1.2 m long with presumably roots that mostly grows on the branches of a large number of tree species of the genera Vitellaria, Kola, Citrus (L.), Combretum, Acacia, Aloe Vera and Terminalia as host (Roodt, 1989). It is used traditionally to treat many ailments including inflammations, malaria, bacterial infections, pain relief and ulcers (Burkill, 2000). Infection by Tapinanthus species can cause significant damage to the branches of the host plant. The branches above the point of attachment may become less vigorous, develop galls, bend, and sometimes die. If the host plant is poorly managed or experiencing drought stress, the damage may be more severe and can even lead to the death of the entire plant. Boussim *et al.*, (2004)

METHODOLOGY

Sample collection and Identification

Fresh healthy, mature leaves of Tapinanthus Longifolia and Tapinanthus globiferus were collected from a farm in Bani'iza village in Ajiwa Local Government Area of Katsina state. The leaves were then Identified and authenticated in the Herbarium Unit of Biology Department, Faculty of Natural and Applied Sciences, Umaru Musa Yar'adua University Katsina, where voucher specimen are (UMYUH-2516) and (UMYUH-2517) of Tapinanthus longifolia and Tapinanthus globeferus were deposited in the Herbarium respectively.

Sample preparation

The Collected leaves were washed with distilled water in order to remove dust. The leaves were shade dried for six days, finely grounded into powder using pestle and mortar and stored in an air tight container for subsequent analyses.

Preparation of the Extract

The crude extracts were prepared using maceration method. Thus, 100g of the powdered plant materials was weighed and treated separately with 250ml of ethyl acetate for 72hours in a stoppered container. The mixtures were filtered using whattman filter paper (No.1) into a conical flask. The filtrate was evaporated to dryness at 50°C on a thermostatic water bath in order to afford the corresponding extract, the crude extract was further analyzed for phytochemical test.

Qualitative Phytochemical Screening

Phytochemicals are non-nutritive plant chemicals that contain protective, disease-preventing compounds. Chemical screening test were carried out on the ethyl acetate extract and on the powdered specimens using standard procedures as described by Shaikh and Patil, (2020). To identify the presence or absence of secondary metabolites, such as Alkaloids, flavonoids, tannins, steroids, saponins, phenols, terpenoids and cardiac glycosides etc.

Test for Alkaloids

100mg of the crude extracts were dissolved Individually in dilute hydrochloric acid, **afterward the solution was filtered. the filtrate was tested carefully with various alkaloidal reagents.**

Wagner's Test

2 drops of Wagner's reagent were added into 3ml of the filtrate along the side of the test tube, Formation of reddish-brown precipitate indicated the presence of Alkaloid.

Mayer's Test

2 drops of Mayer's reagent were added into 3ml of the filtrate along the side of the test tube, a white or creamy precipitate Indicated the presence of Alkaloid.

Test for Flavonoids

Various methods were used to determine the presence of flavonoids in the plant sample. 1g of the crude extract was heated with 10ml of ethyl acetate over a water bath for 3mins, the mixture was filtered

Ammonia Test

3ml of the filtrate was shaken vigorously with 1ml of dilute ammonium solution. A yellow Coloration was observed indicating the presence of flavonoids.

Lead acetate test

3ml of the filtrate was treated with 2 drops of 5% lead acetate solution. Formation of yellow color precipitate indicated the presence of flavonoids.

Alkaline Test

4ml of the filtrate was treated with 3ml of distilled water and boiled for 5 mins. 3 drops of dilute NaOH solution was added. The color changes from colorless to yellow. Then, 3 drops of 1 % of HCl was added into the mixture. The presence of flavonoids was interpreted by observing the decolorization of the yellow colour.

Test for Saponins (Frothing test)

50mg of the crude extract was dissolved in 10ml of distilled water in a test tube. the test tube was covered tightly and shaken vigorously for 30sec, A Honey comb like Froth was formed and it showed the presence of Saponins.

Test for Steroids (Salkowski's Test)

0.3g of the Crude extract was dissolved in 2ml of chloroform and 3ml of Concentrated Sulphuric acid was carefully added, two layers were formed, a lower layer which is in yellow color with green fluorescence and a reddish brown color on upper layer which was interpreted as a steroid ring.

Test for Tannins (Braymer's test)

0.3g of the crude extract was boiled with 4ml of distilled water in a test-tube and then filtered. 3 drops of 10% of ferric chloride solution were added to the filtrate, a brownish-green coloration Indicates the presence of tannins.

Test for Terpenoids (Salkowski's Test)

0.2ml of the crude extract was mixed with 2ml of Chloroform and 3ml of Concentrated Sulphuric acid was carefully added to form a layer, a reddish-brown Coloration at the interface indicates positive results for the presence of terpenoids.

Test for Phenolic Compounds (Ferric Chloride test)

0.5g of the crude extract was boiled with 5ml of distilled water in a test tube and then filtered. A few drops of 5% of ferric Chloride solution were added. A dark green Coloration indicated the presence of phenolic Compounds.

Test for Cardiac glycosides (Keller killiani's test)

0.2g of the crude extract was dissolved in 2ml of glacial acetic acid, A few drops of 5% ferric chloride solution and 1ml of concentrated sulphuric acid was added. Formation of Green-blue precipitate indicated the presence of glycosides.

Antibacterial Activity Test

The disk diffusion method was adopted as a local antibacterial testing method and both the crude plant extracts exhibited antibacterial activity at concentrations ranging from 250mg/ml, 125mg/ml, 62.5mg/ml, and 31.25mg/ml

Sample preparation and serial dilution

1g of the extracts and 2ml of (DMSO) was measured and used for serial dilution and sent to autoclave prior to use for sterilization. This gave a stock solution which contained a concentration of 250mg/ml. The solution was then transferred into a plain containers and mixed well by using vortex mixer and water bath sonicator. Three dilutions were additionally made from each of the extracts as 250mg/ml, 125mg/ml, 62.5 mg/ml and 31.25mg/ml respectively (NCCLS, 2004).

Preparation of Mueller Hinton agar (MHA)

Mueller Hinton agar were used for the antibacterial activities. Mueller Hinton agar was prepared i.e. 3.9g of Mueller Hinton agar was dissolved in 100ml of distilled water in 500ml conical flask. Magnetic Stirrer was used to stir the mixture to ensure proper mixing. After stirring, MHA was autoclaved for sterilization at temperature of 121°C for 15 minutes, After autoclaved, the hot sterilized MHA solution was allowed to cooled for at least 5 minutes, and then poured into the petri-plates in the laminar air flow cabinet. Each of the petri-plates contained approximately 25ml of MHA solution which can only occupy 60-70% of the petri plate. The Mueller Hinton agar solution was allowed to solidify in the cabinet and the UV of the laminar air flow cabinet was on for 15 minutes to achieve sterilization. Sapkota, *et al.*, (2020).

Preparation of the Disk and Impregnation

From the four different concentrations of each Extracts which were 250mg/ml, 125mg/ml, 62.5mg/ml and 31.25 mg/ml. Sterile disk punched using Whatman filter paper No.2 were impregnated into each of the respective plain containers containing four different concentrations and allowed to soak for 30minutes and dispensed in each of the already seeded plates of *Staphylococcus aureus* and *pseudomonas aeruginosa*. Ciprofloxacin was used as a bacterial positive control while fresh disc soaked in distilled water was used as a bacterial negative control and incubated at 37°C for 24 hours (NCCLS, 2004).

Result Interpretations

Following the 24-hour incubation, a clear zone was observed as zone of inhibition which was measured in millimeter (mm) recorded and tabulated.

Determination of Minimum Inhibitory Concentration (MIC)

MIC of both the crude extracts were determined using the tube dilution method. Tekwu, *et al.*, (2012). Doubling dilutions of the extracts was carried out in well labeled plain containers using nutrient broth as diluents. The plain containers were then inoculated with 0.1ml of standard inoculums and incubated at 37°C for 24hrs to observe turbidity (growth). The least concentration showing no visible sign of growth which gave no turbidity of the medium will be taken as the MIC as compared with controls of; 1 (the broth with extracts each only) and 2 (broth with test organisms only).

Determination of the Minimum Bactericidal Concentration (MBC)

The result from the MIC tubes will be used to determine the MBC. The contents of all the tubes will be inoculated onto sterile nutrient agar plates using a wire-loop and the plates was incubated aerobically at 37°C for about 24 hours. The MBC values was read as the least concentrations that totally killed the test organisms, which was indicated by the complete absence of growth. (Joshua and Takudzwa, 2013).

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1. Results for Qualitative Analysis of Phytochemical Constituents of ethyl acetate leaf extract of *Tapinanthus longifolia*

S/N	Phytochemical constituents	Test Performed	Results
1	Alkaloids	Wagner's test	+++
		Mayer's test	+++
2	Flavonoids	Ammonia test	+++
		Lead acetate test	+++
		Alkaline test	+++
3	Saponins	Frothing test	+
4	Steroids	Salkowski's test	+++
5	Tannins	Braymer's test	++
6	Terpenoids	Salkowski's Test	+++
7	Phenolic Compounds	Ferric chloride test	+++
8	Glycosides	Keller killiani's test	+++

Key: +++ (Highly presence of phytochemical constitutes), ++ (Moderately presence of phytochemical constitutes), + (Trace presence of phytochemical constitutes)

Qualitative analysis of phytochemical constituents of ethyl acetate leaves extracts of *Tapinanthus longifolia* and *Tapinanthus globiferus*

The qualitative phytochemical analysis was performed with ethyl acetate extracts of the leaves of *Tapinanthus longifolia* and *Tapinanthus globiferus*. The phytochemical analysis of *Tapinanthus longifolia* showed alkaloids, flavonoids, steroids, terpenoids, phenolic compounds and glycosides were highly present, Tannins showed moderately present whereas saponins showed trace present as shown in (table 1).

Table 2. Results for Qualitative Phytochemical Constituents of ethyl acetate leaf extract of *Tapinanthus globiferus*.

S/N	Phytochemical constituents	Test Performed	Results
1	Alkaloids	Wagner's test	+++
		Mayer's test	+++
2	Flavonoids	Ammonia test	+++
		Lead acetate test	+++
		Alkaline test	+++
3	Saponins	Frothing test	++
4	Steroids	Salkowski's test	+++
5	Tannins	Braymer's test	+
6	Terpenoids	Salkowski's Test	+++
7	Phenolic Compounds	Ferric chloride test	++
8	Glycosides	Keller killiani's test	+++

Key: +++ (Highly presence of phytochemical constitutes), ++ (Moderately presence of phytochemical constitutes), + (Trace presence of phytochemical constitutes).

Qualitative phytochemical analysis of *Tapinanthus globiferus* leaf extracts showed alkaloids, flavonoids, steroids, terpenoids and glycosides were highly present, saponins and phenolic compounds were moderately present whereas Tannins showed trace presents as shown in (table 2).

The leaves of both *Tapinanthus longifolia* and *Tapinanthus globiferus* revealed the presence of Alkaloids, flavonoids, saponins, steroids, Tannins, terpenoids, phenolic Compounds and glycosides. This observation was supported by the work of (Bassey, 2012). Who reported that the plants *T. Globiferus* have contained Alkaloids, flavonoids, saponins, tannins, terpenoids and cardiac glycosides. These phytochemicals present Antibacterial activity on the leaves extracts as shown in (Table 1 and 2). The various phytochemical compounds detected are known to have beneficial importance in medicinal

sciences. In addition, presence of this phytochemicals are accountable for its medicinal uses such as: antibacterial, antifungal antidiabetics, antioxidant and antidiarrhoe etc. As it was reported by (Lata and dubey, 2010) that medicinal benefits of plant depend on the quality of the bioactive constituents including tannins, phenolic compounds, alkaloid and flavonoid which are present in the understudied aquatic plant. The presence of secondary metabolites in the mistletoes and the host plant has been reported to be responsible for different pharmacological and physiological actions of plant extracts (Cragg and Newman, 2005). Flavonoids have been referred to as nature's biological response modifiers, because of their inherent ability to modify the body's reaction to allergies and virus and they showed their anti-allergic, anti-inflammatory, anti-microbial and anti-cancer activities (Aiyelaagbe and Osamudiamen, 2009). Tannins are used in antihemorrhoidal, hemostatic and anti-diarrheal preparations. Saponins are helpful in lowering cholesterol, as antioxidant and anti-inflammatory agents. Najafi, *et al.*, (2010). Terpenoids are large and diverse class of naturally occurring organic chemicals found in all classes of living organisms. They have antibacterial properties. Selvan, *et al.*, (2012). Steroids have been reported to have antibacterial properties and they are very important compounds especially due to their relationship with compounds such as sex hormones. Yadav, *et al.*, (2011). Terpenoids have been shown to have a variety of important pharmacological activities, including anti-inflammatory, anticancer, anti-malarial, cholesterol-reducing, anti-viral and antibacterial properties.

Table 3. Results for Antibacterial Activity of Tapinanthus longifolia and Tapinanthus globiferus leaves extract using disc diffusion method

EXTRACT	STUDY OF INDICATOR TEST BACTERIA	Zone of inhibition in (mm)				
		250 (mg/ml)	125 (mg/ml)	62.5 (mg/ml)	31.25 (mg/ml)	Control
Tapinanthus longifolia	Staphylococcus aureus	9	8	7	7	33
	Pseudomonas aeruginosa	10	10	9	9	36
Tapinanthus globiferus	Staphylococcus aureus	11	9	9	8	33
	Pseudomonas aeruginosa	13	12	10	9	36

Antibacterial activity of Tapinanthus Longifolia and Tapinanthus globiferus leaves extracts against some bacteria Isolates

The antibacterial activity was carried out using disc diffusion method, the Concentration of the extracts were range from 250mg/ml,125mg/ml,62.5mg/ml and 31.25mg/ml. The results of the ethyl acetate extracts of Tapinanthus Longifolia and Tapinanthus globiferus leaves exhibited antibacterial activity against the tested strain: staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa, The diameter for the zone of Inhibition manifested by the Tapinanthus longifolia extracts ranged from (7-9mm) against staphylococcus aureus while the zone of inhibition for pseudomonas aeruginosa ranged from (9-10mm) as shown in (Table 3), The highest value for the zone of Inhibition was (10mm) against pseudomonas aureginosa with the Inhibitory Concentration of 250mg/ml. The lowest value for the zone of Inhibition was (7mm) against staphylococcus aureus with the Inhibitory Concentration of 31.25mg/ml.

The results of the Tapinanthus globiferus leave extract showed antibacterial activity against staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa as indicated by a clear zone of inhibition ranged from (8-11mm) against staphylococcus aureus while the zone of inhibition for pseudomonas aeruginosa ranged from (9-13mm) in diameter as shown in (Table 3) respectively. The highest value for the zone of Inhibition was (13mm) against pseudomonas aureginosa with the Inhibitory Concentration of 250mg/ml. The lowest value for the zone of Inhibition was (8mm) against staphylococcus aureus with the Inhibitory Concentration of 31.25mg/ml. These shows that the higher the Concentration of the extracts the higher the zone of inhibition. Comparatively, Tapinanthus globiferus extracts were more active than the Tapinanthus longifolia extracts against all the microorganisms. The zone of inhibitions for both the Tapinanthus longifolia and Tapinanthus globiferus leave extracts were ranging from 7-13mm in diameter (Table 3) The highest value for the zone of Inhibition was (13mm) noted in

Tapinanthus globiferus extract against pseudomonas aureginosa with the Inhibitory Concentration of 250mg/ml. The lowest value for the zone of Inhibition was (7mm) noted in Tapinanthus longifolia extract against staphylococcus aureus with the Inhibitory Concentration of 31.25mg/ml.

The variations in the antibacterial activities of the aqueous leaf extract of this mistletoe obtained from different hosts might be due to differences in the contents of its phytochemical compositions and host as these affect mistletoe antimicrobial effects (Osadebe, *et al.*, 2008 and Bassey, 2012). The outstanding antibacterial activity of T. globiferus obtained might be attributed to the higher concentration of flavonoids observed as analyzed in this study as flavonoids was known to disrupt the functions of viruses and bacteria. Generally, the activity demonstrated by the extracts may be due to the presence of alkaloids (karou, *et al.*, 2005), steroids (Silva, *et al.*, 2003), glycoside (Jacques, *et al.*, 2011) and saponins (Soetan, *et al.*, 2006).

Table 4. Minimum Inhibitory Concentration of Tapinanthus Longifolia and Tapinanthus globiferus Leaves Extract

EXTRACT	STUDY OF INDICATOR TEST BACTERIA	Minimum Bactericidal Concentration (MBC)				
		31.25 (mg/ml)	62.5 (mg/ml)	125 (mg/ml)	250 (mg/ml)	Control
Tapinanthus Longifolia	Staphylococcus aureus	-	-	-	+	+
	Pseudomonas aeruginosa	-	+	+	+	+
Tapinanthus globiferus	Staphylococcus aureus	-	-	+	+	+
	Pseudomonas aeruginosa	-	+	+	+	+

Positive (+): Turbidity indicating presence of growth; Negative (□): No turbidity indicating absence of growth

The MIC and MBC of Tapinanthus Longifolia and Tapinanthus globiferus Leaves Extract

After 24 hours of incubation in anaerobic condition at 37°C, turbidity was noticed in all the plain containers ranging from 31.25 to 250 mg/ml containing the ethyl acetate leaves extracts of T. Longifolia and T. globiferus indicating the growth of bacteria as shown in (Table 4). Presence or absence of turbidity was denoted as + or □ respectively. The minimum Inhibitory Concentration (MIC) test of the ethyl acetate leaves extracts of T. Longifolia had an inhibitory effect at 125mg/ml, 62.5mg/ml, and 31.25mg/ml on Staphylococcus aureus Whereas in concentrations of 31.25 mg/ml, no turbidity was seen exhibiting inhibition of bacterial growth on pseudomonas aeruginosa. The minimum inhibitory concentration of the ethyl acetate leaves extract of T. globiferus was 62.5 and 31.25mg/ml on Staphylococcus aureus, and had an inhibitory effect at the Concentration of 31.25mg/ml on pseudomonas aeruginosa.

Tables 5. Minimum Bactericidal Concentration of Tapinanthus Longifolia and Tapinanthus globiferus Leaves Extract

EXTRACT	STUDY OF INDICATOR TEST BACTERIA	Minimum Bactericidal Concentration (MBC)				
		31.25 (mg/ml)	62.5 (mg/ml)	125 (mg/ml)	250 (mg/ml)	Control
Tapinanthus Longifolia	Staphylococcus aureus	-	-	-	+	+
	Pseudomonas aeruginosa	-	+	+	+	+
Tapinanthus globiferus	Staphylococcus aureus	-	-	-	+	+
	Pseudomonas aeruginosa	-	-	+	+	+

Positive (+): Turbidity indicating presence of growth; Negative (□): No turbidity indicating absence of growth

The trend of events in the Minimum Bactericidal Concentration (MBC) test presented in (Table 5) was the same as observed in the minimum inhibitory concentration (MIC) test. When bacterial growth at different concentrations of ethyl acetate extracts of *T. longifolia* and *T. globiferus* leaves was assessed after 24 hours, the MIC and MBC of *S. aureus* in both the leaves extracts was observed maximum for a concentration of 31.25 to 125mg/ml, indicating it has both bacteriostatic and bactericidal activity (Tables 5). the optimum MIC was obtained with 31.25mg/ml as the least inhibitory Concentration. These results thus confirm that the MIC and MBC of the ethyl acetate extracts of *T. longifolia* and *T. globiferus* leaves was found to be effective at the Concentration of 31.25mg/ml.

Conclusion

The phytochemical screening and anti-bacterial activity of the ethyl acetate extract of *Tapinanthus longifolia* and *Tapinanthus globiferus* leaves provided valuable insights into the potential medicinal properties of these plant extracts. The project shed light on the diverse phytochemical constituents present in both *Tapinanthus longifolia* and *Tapinanthus globiferus* leaves, highlighting their therapeutic potential. The Phytochemical screening revealed the presence of various bioactive compounds such as alkaloids, flavonoids, saponins, steroids, terpenoids tannins, phenolic compounds and glycoside in the ethyl acetate leaves extracts. These compounds are known for their antibacterial properties and have been extensively studied for their therapeutic applications. The antibacterial activity conducted on the ethyl acetate extracts of both *Tapinanthus longifolia* and *Tapinanthus globiferus* leaves demonstrated their potentials as the natural alternatives for combating bacterial infections. The extracts exhibited significant inhibitory effects against *staphylococcus aureus* and *pseudomonas aeruginosa* at the concentration ranging from 250mg/ml, 125mg/ml, 62.5mg/ml, and 31.25 mg/ml which revealed that *tapinanthus globiferus* extracts were more active than the *tapinanthus longifolia* extracts against all the microorganism with a clear zone of inhibition ranging from 7-13mm in diameter. The results thus confirm that the MIC and MBC of the ethyl acetate extracts of *T. longifolia* and *T. globiferus* leaves was found to be effective at the Concentration of 31.25mg/ml. The antibacterial activity displayed by these extracts indicates their potential for the development of new antimicrobial agents.

Recommendation

In this study, ethyl acetate extraction was used for the phytochemical analysis and antibacterial activity. It was recommended that solvent partitioning using solvents of different polarities should be done to show the chemicals and activity of each fraction.

It is recommended that further studies should be carried out on the Phytochemicals profiling of these leaves to probe the detailed antibacterial activity of the constituent molecules using modern chromatography techniques such as Gas chromatography and High performance liquid chromatography (HPLC).

REFERENCE

- Aiyelaagbe, O. O. and Osamudiamen, P. M. (2009): Phytochemical screening for active compounds in mangifera indica, *Plant, Sci. Res*, Vol.2(1): pp.11-13.
- Bassam, A. (2012): Clinical Pharmacy Discipline, School of Pharmaceutical Sciences, University of Sains Malaysia. *Pharmaceut Anal Acta*, Vol. 3(10).
- Bassey, M. E. (2012): Phytochemical Investigation of Tapinanthus globiferus (Loranthaceae) From Two Hosts and the Taxonomic Implications. *International Journal of Chemical, Environmental and Pharmaceutical Research*, Vol. 3(2): pp.174-177.
- Boussim, I. J., Guinko, S., Tuquet, C. and Salle, G. (2004): Mistletoes of the agroforestry parklands of Burkina Faso. *Agroforestry systems*, Vol. 60(2): pp.39-49.
- Burkill, H. M. (2000): Useful Plants of West Tropical Africa. 2nd edition Royal Botanic Gardens, Kew England, Vol. 5: Pp. 548-560.
- Cragg, G. M. and Newman, D. J. (2005): International collaboration in drug discovery and development from natural sources. *Pure Applied Chemistry*. Vol. 77(11): pp.1923-1942.
- Hollman, P. C. H., Hertog, M. G. L. and Katan, M. B. (1996): Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chemistry*, Vol. 57: pp. 43-46.
- Ivanova, D., Gerova, D., Chervenkov, T. and Yankova, T. (2005): Polyphenols and antioxidant capacity of Bulgarian medicinal plants. *Journal of Ethnopharmacology*. Vol.9(6): pp. 145-150.
- Jacques, k., Laure, B. K., Jules, R. K., Alembert, T. and Zacharias, T. F. (2011): Antimicrobial glycosides and derivatives from roots of picarlima nitida. *International journal of chemistry*, Vol. 3(2): pp. 23-31.
- Joshua, M. and Takudzwa, M. (2013): Antibacterial properties of Mangifera indica on Staphylococcus aureus. *African Journal of Clinical and Experimental Microbiology*, Vol.14(2): pp. 62-74.
- Karou, D., Aly, S., Antonella, C., Saydou, Y., Carla, M., Jacques, S., Vitloro, C. and Alfred, S. T. (2005): Antibacterial activity of alkaloids from Sida acuta. *Journal of biotechnology*. Vol.4(8): pp. 823-828.
- Lata, N. and Dubey V. (2010). Preliminary phytochemical screening of Eichhornia crassipes: the world's worst aquatic Weed. *Journal of Pharmacy Research*, Vol. 3(12): pp. 40-42.
- Najafi, S., Sanadgol, N., Nejad, B. S., Beiragi, M. A. and Sanadgo, E. (2010): Phytochemical screening and antibacterial activity of Citrullus colocynthis (Linn.) Schrad against Staphylococcus aureus. *J Med Plants Res*, Vol. 4(22): pp. 2321-2325.
- NCCLS □ National Commity for clinical laboratory standards. (2004): Performance standadard for antimicrobial susceptibilty testing. *Fourteenth informational supplemented*. M100-S14, Wayne, P. A., U. S. A.
- Ojewole, E. O. (2008). Pharmacognosy: Fundamentals, applications, and strategy (2nd ed.). Science and Technology Book Co. pp.208.
- Osadebe, P. O., Dieke, C. A. and Okoye, F. B. C. (2008): A Study of the Seasonal Variation in the Antimicrobial Constituents of the Leaves of Loranthusmicranthus Sourced from Percia American. *Research Journal of Medicinal Plant*, Vol. 2(1): pp.48-52.
- Parekh, J. and Chanda, S. (2007): Antibacterial and phytochemical studies on twelve species of Indian medicinal plants. *Afr. J. Biomed. Res.*, Vol. 10: pp. 175-181.
- Roodt, V. (1989): Common Wild Flowers of the Okavango Delta. Medicinal Uses and Nutritional Values The Shell Field Guide Series: Part II. Windhoek: Gamsberg Publishers;
- Sapkota, S., Khadka, S., Adhikari, S., Parajuli, A., Kandel, H. and Ramesh, S. R. (2020): Microbial Diversity and Antibiotic Susceptibility Pattern of Bacteria Associated with Motorcycle Helmets, *International Journal of Microbiology*, vol.20, pp.7, Article ID 8877200, <https://doi.org/10.1155/2020/8877200>.

Selvan, R. T., Mohideen, A. K. S., Sheriff, M. A. and Azmathullah, N. M. (2012): Phytochemical screening of *Acalypha Indica* L. Leaf extracts. *Int J Appl Biol Pharm Technol*. Vol. 3(2): pp. 158-161.

Shaikh, J. R., Patil, M. K. (2020): Qualitative tests for preliminary phytochemical screening: An overview. *Int J Chem Stud*, Vol. 8(2): pp.603-608. DOI: 10.22271/chemi.2020.v8.i2i.8834

Silva, H. T., Marcos, J. S., Evandio, W., Izabel, Y. I. and Dioneia, C. R. (2003): Antimicrobial activity of flavonoids and steroids isolated from two *Chomolaena* species. *Brazilian journal of pharmaceutical sciences*, Vol. 39(4): pp. 403-408.

Soetan, K., Oyekunle, M. A., Aiyelaagbe, O. O. and Fafunso, M. A. (2006): Evaluation of the antimicrobial activity of saponin extracts of sorghum *Bicolor* L. Moench. *Africa Journal of Biotechnology*, Vol. 5(23): pp.2405-2407.

Tekwu, E. M., Pieme, A. C. and Beng, V. P. (2012): Investigations of antimicrobial activity of some Cameroonian medicinal plant extracts against bacteria and yeast with gastrointestinal relevance. *Journal of Ethnopharmacology*, Vol.14(2):pp. 265-273.

Vaghasiya, Y., Dave, R. and Chanda, S. (2011): Phytochemical analysis of some medicinal plants from Western Region of India. *Research Journal of Medicinal Plants*. Vol. 5: pp. 567-576

Yadav, R. N. S., Agarwala, M. (2011): Phytochemical analysis of some medicinal plants. *J Phytology*. Vol.3(12): pp.10-14.

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ FARABI KAMPÜSÜ BİLGİ SİSTEMİNİN TASARIMI ve AÇIK KAYNAK KODLU WEB PLATFORMUNDA SERVİS EDİLMESİ

DESIGN OF ZONGULDAK BULENT ECEVIT UNIVERSITY FARABI CAMPUS INFORMATION SYSTEM AND SERVICE ON OPEN SOURCE WEB PLATFORM

Neslihan Zeynep KARABACAKOĞLU

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, FBE, Geomatik Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, Türkiye

ORCID ID: 0000-0002-2765-2581

Dr. Öğr. Üyesi Aycan Murat MARANGOZ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Geomatik Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye

ORCID ID: 0000-0003-4409-6000

ÖZET

Günümüzde, gelişen teknoloji ile insanlar her bilgiye kolaylıkla ulaşabilmektedir. Erişilen bilginin analizlere, incelemelere cevap verebilecek şekilde sunulması için bilgi sistemlerine gereksinim duyulmaktadır. Bu alanda Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) mekânsal nesnelerin işlenmesi ve yönetilmesinde belirgin bir şekilde öne çıkmaktadır. CBS; nokta, çizgi ve poligon şeklinde verilerden oluşmaktadır. Bu verilerde yükseklik bilgileri de mevcut ise yükseklik bilgileri içeren veriler yardımıyla Üç Boyutlu (3B) şekilde görselleştirilebilmektedir. 3B haritalar yardımıyla bilgi sistemlerinin gerçek alanlar hakkında daha kolay bilgi edinmemizi sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, gelişen teknoloji ve uzaktan algılama tekniklerinin bir araya getirilerek, kullanıcılara internet ortamında görsel ve yazılı olarak bir üniversite kampüsü hakkında bilgi sahibi olma fırsatı tanınmasıdır. İlgili kampüsün 3B olarak görülebildiği; kullanıcıların binalar ve bölümler hakkında temel bilgilere ulaşabildiği bu çalışma sayesinde özellikle üniversite seçimi döneminde olan adaylar için kolaylık sağlanmaktadır.

Anahtar kelimeler: Uzaktan Algılama, Kampüs Bilgi Sistemi, Açık Kaynak Web Platformu, Cesium JS

ABSTRACT

Today, with the developing technology, people can easily access any information. Information systems are needed to present the accessed information in a way that can respond to analyzes and examinations. In this field, Geographical Information Systems (GIS) are prominent in the processing and management of spatial objects. GIS consists of data in the form of points, lines and polygons. If there is height information in this data, it can be visualized in Three Dimensional (3D) form with the help of data containing height information. With the help of 3D maps, information systems allow us to obtain information about real areas more easily.

The aim of this study is to provide users with the opportunity to have information about a university campus visually and in writing on the internet by combining developing technology and remote sensing techniques. This study, in which the relevant campus can be seen in 3D and users can access basic information about buildings and departments, provides convenience especially for candidates who are in the university selection period.

Keywords: Remote Sensing, Campus Information System, Open Source Web Platform, Cesium JS

GİRİŞ

CBS; konuma dayalı işlemlerle elde edilen grafik ve grafik olmayan verilerin toplanması, saklanması, analizi ve kullanıcıya sunulması işlevlerini bir bütünlük içerisinde gerçekleştiren bir bilgi sistemidir (YOMRALIOĞLU, 2009). Bilgi sistemlerinin etkin bir şekilde çalışabilmeleri için verilere ihtiyaçları vardır. CBS’de verileri elde etmenin farklı yöntemleri mevcuttur. Fotogrametrik yöntem, mevcut haritaların elle sayısallaştırılması, uzaktan algılama tekniği bu yöntemler arasında en sık kullanılan yöntemlerdendir. Uzaktan algılama yöntemi; nesnelere fiziksel temasta bulunmaksızın atmosfer ya da uydu aracılığıyla herhangi bir uzaklıktan yapılan ölçüm ile nesnelere hakkında bilgi edinme yöntemidir. Uzaktan algılamada olduğu gibi fotogrametride de nesneye bir temas olmaksızın havadan yapılan ölçümlerle veri elde edildiği için bazı kaynaklar bu iki yöntemi birlikte ele alabilmektedir.

Farklı yöntemlerle elde edilen verileri işlemeye yönelik ücretli ve ücretsiz birçok yazılım mevcuttur. ESRI, MapInfo vb. bu yazılımlara örnektir. Bu yazılımlar yardımıyla tasarımcı ihtiyacına uygun bir model tasarlayabilmektedir. Tasarımcı yazılımı seçerken, kullanacağı verilerin boyutuna, doğruluğuna, hassasiyete ve kullanacağı analiz yöntemine gibi konulara dikkat etmelidir.

İnternet ve web teknolojilerinin gelişimi, organizasyonların konumsal bilgiyi kullanma şekline yeni bir boyut getirmiş, basit gösterimlerden gelişmiş internet haritacılık ve karar destek sistemlerine kadar web üzerinde etkin olmaya başlamıştır (SARI, ERDİ, & KIRTILOĞLU, 2011). Tasarlanan modelin kullanıcıya sunulması için farklı yöntemler de mevcuttur. Bu yöntemlerden biri de açık kaynak kodlu yazılımlardır. Açık kaynak kodlu yazılım, kaynak kodlarının genellikle lisanslar altında dağıtılan ve belirli kurallar içeren, ticari kullanımlardaki bazı kısıtlamalar haricinde tamamen ücretsiz olarak paylaşılan, herkes tarafından incelenebilen, değiştirilebilen, dağıtılabilen, çoğaltılabilen ve kullanımı kullanıcıların inisiyatifinde olan ve bir topluluk tarafından desteklenen yazılımlardır. Günümüzde kullanımı hızlı bir şekilde artan ve yayılan, çoğu sektör kullanıcıların iş yükünü azaltan bu yazılımlar birçok farklı meslek gurubu tarafından kullanılmaktadır. Bu yazılımların kendi içerisinde bazı avantajları ve dezavantajları bulunmakla birlikte özellikle ücretsiz olması ve birçok analizin ve görselleştirmenin yapılabilir olması kullanıcıları kendine çekmektedir (AKATAY, 2023). Web sayfalarına entegre etme olanağı da sağlamaktadır. Cesium JS, Leaflet, OpenLayers, Deck.GL, Mapbox GL JS bu yazılım türünde kullanılan yazılımlara verilebilecek örneklerden bazılarıdır.

Bir CBS’yi internet üzerinden sunmak ve sorgulanabilir hale getirmek üzere geliştirilmiş halihazırda birçok üçüncü parti yazılım ve uygulama mevcuttur. Fakat, 3B konumsal verileri internet ortamında sunmayı sağlayan sistemlerin varlığı oldukça azdır (KAHRAMAN & KARAS, 2012). Bu çalışmanın amacı Kampüs Bilgi Sistemi (KBS) tasarımıdır. KBS, kullanıcılara yazılı ve görsel olarak bir üniversite kampüsü hakkında bilgi sahibi olma fırsatı sağlamaktadır. KBS, İki boyutlu (2B) ya da 3B olarak tasarlanabilmektedir. Altlık veriler, grafik veriler ve öznitelik verileri ile birleştirilerek oluşturulur. Kullanıcılara erişim kolaylığı ve kampüsü tanıma fırsatı sağlamaktadır.

UYGULAMA ve BULGULAR

Çalışmada kullanılacak yöntemler uzaktan algılama yöntemleridir. Çalışma alanı olarak Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Farabi Kampüsü seçilmiştir.



Şekil 1: Çalışma Alanı

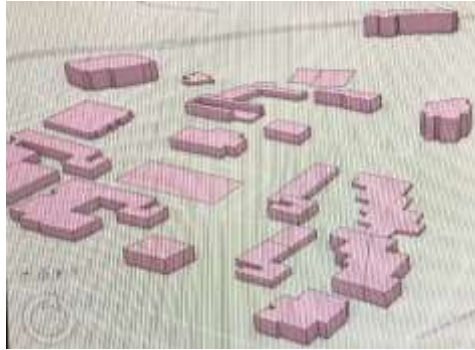
Çalışmada, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Farabi Kampüsüne ilişkin kampüs bilgi sistemi modellenip, açık kaynak kodlu WEB platformunda servis edilmesi planlanmıştır. Öncelikle Farabi kampüsünün stereo görüntüleri elde edilmiş, sonra görüntüler Agisoft Metashape programı ile işlenerek nokta bulutu, mesh model, sayısal yükseklik modeli (SYM) ve ortofoto verileri üretilmiştir. Üretilen mesh model, bölgenin 3B katı modelidir. Çalışmanın görüntüsü mesh modelden oluşmaktadır. Gerekli görsel veriler elde edildikten sonra, çalışma alanına ait öznitelik bilgileri bir arazi çalışması ile kampüsten toplanmıştır.

Öznitelik verilerini oluşturan sözel verilerin temin edilmesinden sonra ArcGIS programı yardımıyla, Agisoft Metashape programı ile oluşturulan ortofoto ile çalışma alanındaki binalara ait öznitelik bilgileri eklenmiştir. Öznitelik bilgileri olarak; Bina Adı, Bina Kat Adedi, İnternet Sayfası ve İletişim olarak kullanıcılar 4 farklı bilgiye erişim sağlaması planlanmıştır.



Şekil 2: Öznitelik bilgilerinin eklenmesi işlemi

ArcGIS programında hazırlanan öznitelik verileri daha sonra FME Desktop programına aktararak Lod 1 işlemi yani binaları haritalardaki sınırlarından mevcut yüksekliğe kadar yükseltme işlemi yapılmıştır. LoD1 ayrıntı düzeyi, 3B kent modellemede sık olarak kullanılan ve 3B bina modellerinin en basit olduğu düzeydir. Bu ayrıntı düzeyinde binalar dikdörtgen prizmalar ile çatılar da düz olarak gösterilir (YÜCEL & SELÇUK, 2009).



Şekil 3: Bina yükseklikleri ile oluşturulan LOD1 görüntüsü

Hazırlanan tüm görsel ve sözel verilerin Cesium JS programında çalışabilmesi için FME Desktop ile cesium3DTile formatına dönüşüm yapılmıştır. Cesium JS platformuna verileri ilişkilendirecek kodlar düzenlenerek mevcut platforma aktarılmıştır. Kampüs bilgi sistemini kullanmak isteyen kullanıcı, web platformunda servis edilen kampüsün 3B görseli üzerindeki binaya tıkladığında bina ile ilgili bilgileri görebilme olanağına sahip olmuştur.

TARTIŞMA VE SONUÇ

KBS kullanımının attığı gözlemlenmiştir ancak açık kaynak kodlu web platformunda sunulmasının sık kullanılmadığı gözlemlenmiştir.

KBS için veri elde ederken verilerin doğru ve güncel olmasına dikkat edilmesi gerektiği, aksi taktirde güncel kampüs ile farklılıklar olabileceği gözlemlenmiştir.

Görsel verilerin temini kadar sözel ve öznitelik verilerinin de yeterliliğinin önemi gözlemlenmiştir. Yeterli veri olmadığı taktirde model ya da bilgilerde eksiklikler olabilmektedir.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

KBS tasarımı aşamasında kullanılan yazılımların farklı koordinat sistemlerinde çalışabildiği için, seçilen programların ve kullanılan koordinat sistemlerinin tüm programlara uygun seçilmesi gerekmektedir.

Kullanılan programların verilere, verilerin büyüklüğüne, modelin tasarımına ve daha sonra kullanılacak programlara entegre edilebilecek şekilde uygun seçilmelidir.

KBS modellenirken farklı yazılımlarla üretilen verilerin en son aynı formata dönüştürülebileceği bir platform ve yazılıma uygun programlar seçilmelidir.

KAYNAKLAR

AKATAY, V. (2023). *UZAKTAN ALGILAMA VERİLERİ İLE 3B KENT MODELİ VE ALTLIK HARİTALARIN OLUŞTURULARAK AÇIK KAYNAK KODLU WEB PLATFORMUNDA SERVİS EDİLMESİ*. ZONGULDAK.

KAHRAMAN, İ., & KARAŞ, İ. R. (2012). *ÜÇ BOYUTLU KAMPÜS BİLGİ SİSTEMİ TASARIMI*.

SARI, F., ERDİ, A., & KIRTILOĞLU, O. S. (2011, Nisan 18-22). KAMPÜS BİLGİ SİSTEMİ OLUŞTURMA ÇALIŞMALARI VE PANORAMİK GÖRÜNTÜLER; KONYA SELÇUK ÜNİVERSİTESİ ÖRNEĞİ. *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 13. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı*.

YOMRALIOĞLU, T. (2009). *COĞRAFI BİLGİ SİSTEMLERİ TEMEL KAVRAMLAR VE UYGULAMALAR*. İstanbul.

YÜCEL, M. A., & SELÇUK, M. (2009). ÜÇ BOYUTLU KENT MODELLERİNDE AYRINTI DÜZEYİ (LOD) KAVRAMI. *Jeodezi, Jeoinformasyon ve Arazi Yönetimi Dergisi*, s. 3-9.

NUMERICAL ANALYSIS OF SANDWICH STRUCTURES CONTAINING DIFFERENT TYPES OF AUXETIC AND NON-AUXETIC CORE STRUCTURES

Fevzi Çakmak BOLAT¹

¹*Department of Mechanical Engineering, Kocaeli University, Kocaeli 41001, Turkey*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1532-7631>*

ABSTRACT

In this study, sandwich structures with different types of core internal structures were created. Sandwich beams were created by placing inner core structures at different heights placed between PLA sheets. The CAD model of these beams was designed in the Solidworks environment and imported into the ANSYS environment. In the ANSYS environment, the inner core material is defined as PLA. Numerical analyzes were carried out by defining embedded free boundary conditions. Numerical analyzes were carried out as harmonic, modal and static respectively.

Keywords; sandwich structure, auxetic structure, numerical analysis

INTRODUCTION

A sandwich structure refers to a type of composite material construction that consists of three layers - a core material sandwiched between two thin, strong face sheets or skins. This design creates a structure that is lightweight, yet possesses high strength and stiffness, making it widely used in various industries such as aerospace, automotive, marine, construction, and more. The three main components of a sandwich structure are: **Face Sheets/Skins:** These are the outer layers of the sandwich structure and provide protection and load distribution. They are typically made from materials like metals (aluminum, titanium), composites (carbon fiber, fiberglass), or polymers (such as high-strength plastics). **Core Material:** Positioned between the face sheets, the core material provides separation and support to the structure. It primarily serves to increase the structure's stiffness without adding significant weight. Core materials can be rigid (e.g., foam, honeycomb structures, balsa wood) or flexible (e.g., elastomers, foams). **Bonding Material:** This material adheres the face sheets to the core, ensuring structural integrity and load transfer between layers. Adhesives or bonding agents are commonly used for this purpose [1-2].

Today, composites are used in almost every field of industry [3-4]. Composite is a new material formed by combining at least two different materials in macro dimensions. The aim of composite production is to add new properties to materials that are not suitable on their own and cannot dissolve in each other, in order to make them suitable for their areas of use. (Strength, lightness, flexibility, cost, etc.) [5-8]. Thanks to their high specific modulus and strength, they find application in many areas such as aviation and space. Specific modulus is a material property consisting of the elastic modulus of a material per bulk density. Hardness is also known as weight ratio or specific hardness [9-13].

Our study is to positively affect the mechanical properties of sandwich composites and their property changes. Within the scope of this study, the effects of different structures in the core material of sandwich composite materials, structure dimensions, core structure and number of layers on the mechanical behavior of the material will be examined. Since the weight of the core material affects the mechanical behavior, we will keep the weight of the core constant in 3 sandwich structures with different wall thickness and geometric structure and compare them with the literature in tests and analysis. Within the scope of this study, the numerical verification of the study selected from the literature was carried out in the first stage.

METHOD

Sandwich composites are structures formed by combining two hard surface layers to resist external loads and an embedded cellular core to increase the moment of inertia. Due to their high elastic modulus and strength, they find application in many areas such as aviation, automotive, maritime and energy industries. Compared to replacing the thin surface layer, streamlining the core structure provides greater flexibility in tailoring sandwich panel performance, and of particular interest are architectural auxiliary structures that contract (expand) laterally under uniaxial compression (tension).

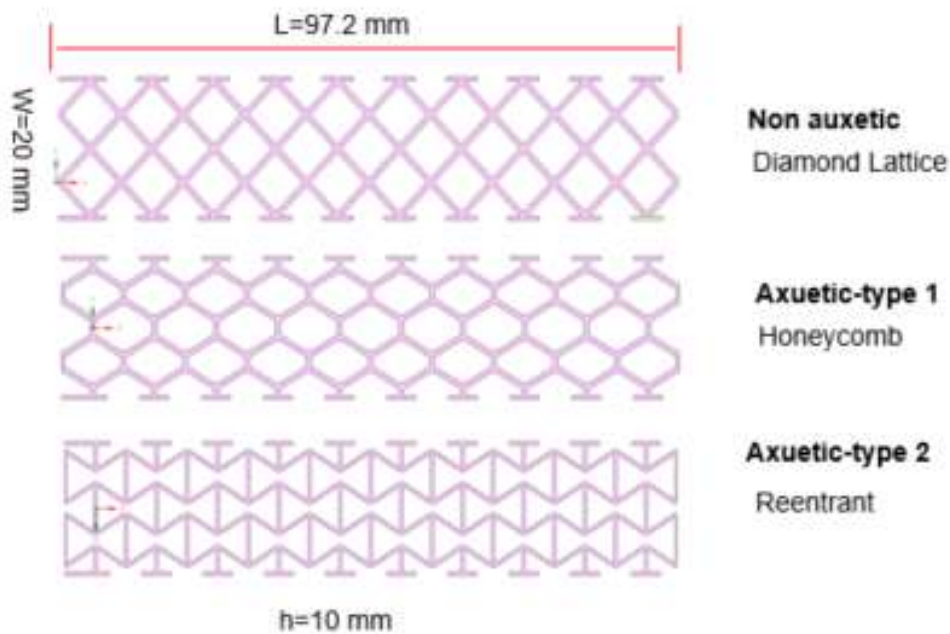


Figure 1- Different type core structures.

Poisson's ratio indicates transverse strain relative to longitudinal strain. Most common materials exhibit a positive Poisson's ratio (PPR), as when lengthened in the longitudinal direction they shorten in the transverse direction and vice versa. An auxetic material shows the opposite properties and is elongated in the transverse direction after being elongated in the longitudinal direction.

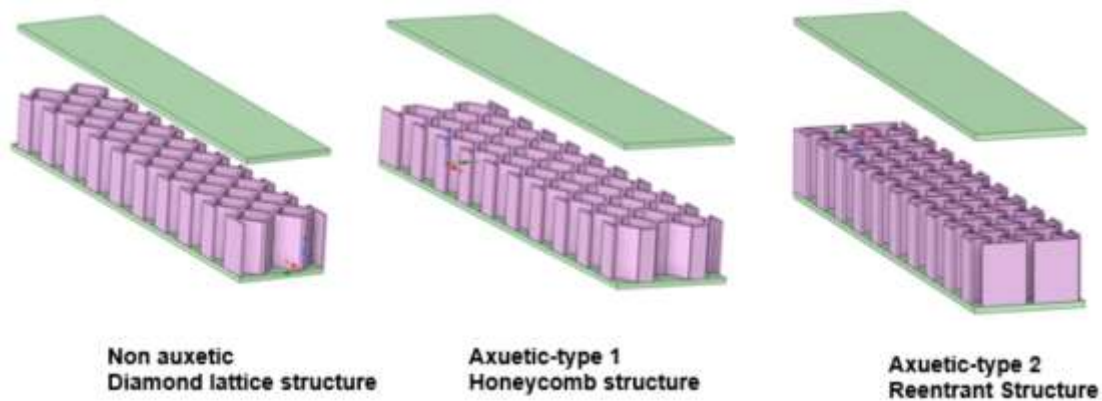


Figure 2- Different type sandwich structures.

Analysis was carried out by selecting PLA material for both the surface plates and the core structure of the sandwich structure.

Table.1 Material properties of PLA

Density [g/cm ³]	1.23
Young's Modulus [MPa]	2850
Poisson's Ratio	0.3
Bulk Modulus [MPa]	2375
Tensile Ultimate Strength [MPa]	56
Tensile Yield Strength [MPa]	50

Three types of analysis were carried out within the scope of the study.

1. Static Structural

Static analyzes were carried out by applying two separate forces of 20 N and 40 N, respectively, to the other end of the sandwich structure, one end of which was fixed. Figure 3 shows the structure with boundary conditions.

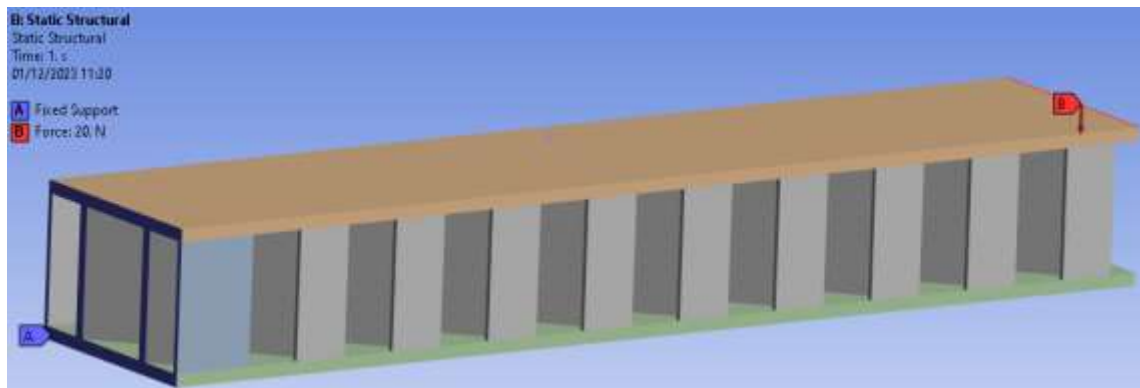


Figure.3 – Static structural boundary conditions.

When 20 N force was applied to the geometry with diamond lattice structure, 1.4768 mm deformation occurred and 15.512 MPa stress emerged. The results under the influence of 20 N force and the results under the influence of 40 N force are presented in the table.

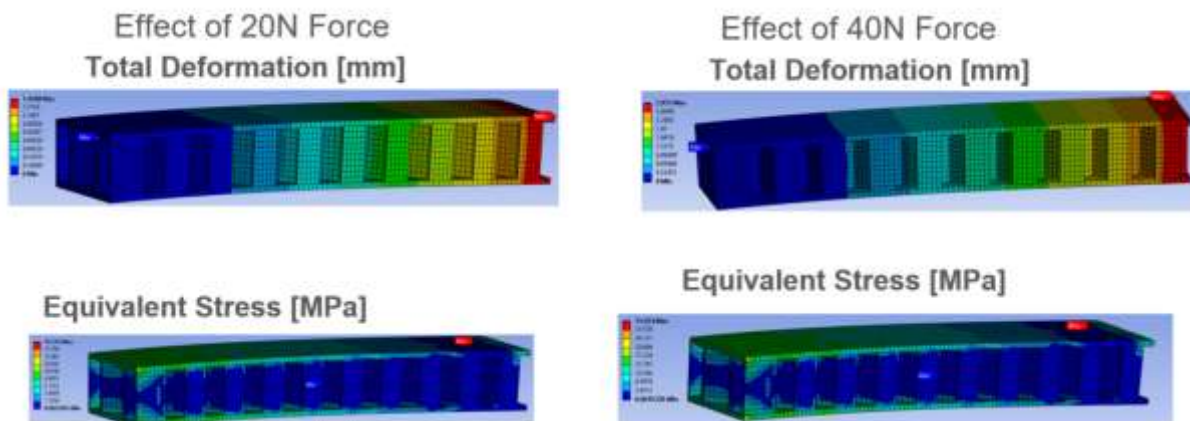


Figure 4- Lattice diamond sandwich structure.

Static Structural Analysis Results of Lattice Diamond		
	20N	40N
Max Total Deformation [mm]	1.4768	2.9537
Max Equivalent Stress [MPa]	15.512	31.034

When 20 N force was applied to the geometry with honeycomb structure, 1.6252 mm deformation occurred and 13.383 MPa stress emerged. The results under the influence of 20 N force and the results under the influence of 40 N force are presented in the table.

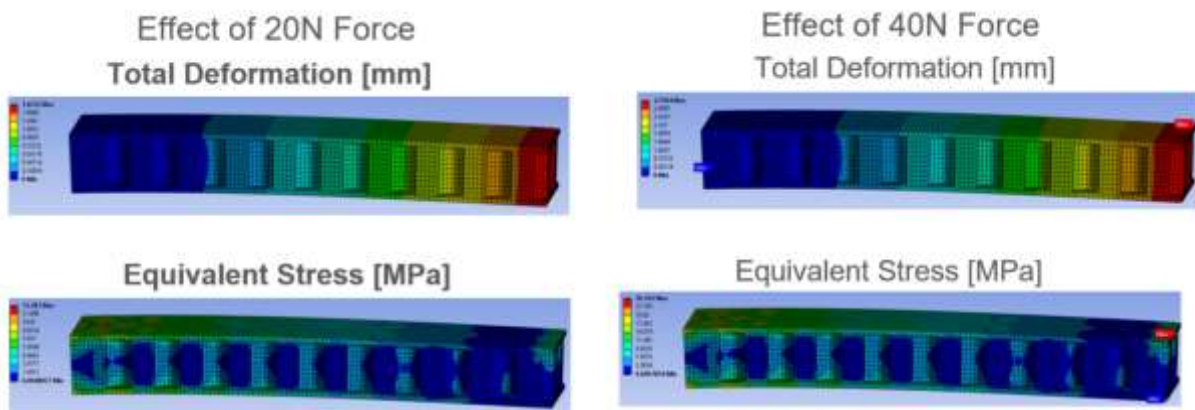


Figure 5- Honeycomb sandwich structure.

Static Structural Analysis Results of Honeycomb		
	20N	40N
Max Total Deformation [mm]	1.6252	3.2504
Max Equivalent Stress [MPa]	13.383	26.765

And finally, when 20 N force was applied to the geometry with the re-entrant beam structure, 1.7612 mm deformation occurred and 13.238 MPa stress emerged. The results under the influence of 20 N force and the results under the influence of 40 N force are presented in the table.

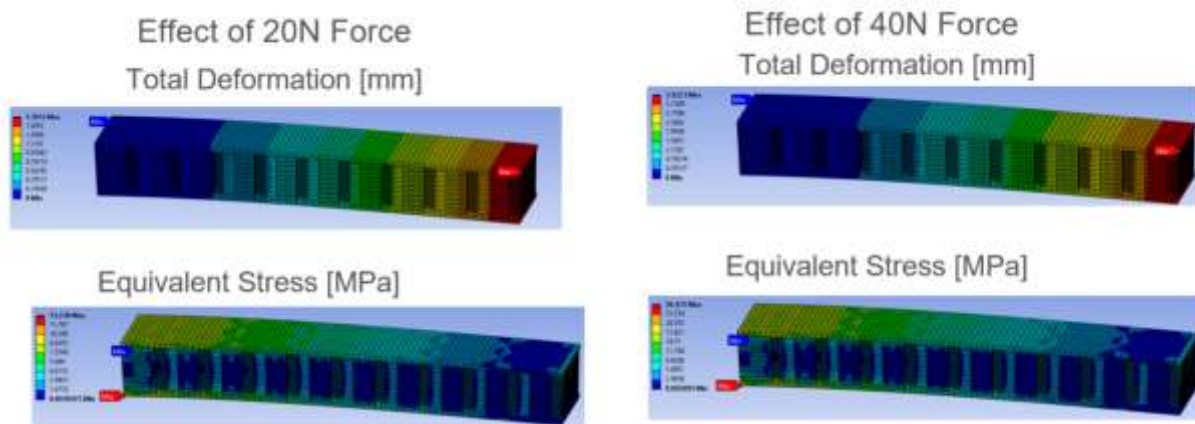


Figure 6- Re-entrant sandwich structure.

Static Structural Analysis Results of Re-entrant		
	20N	40N
Max Total Deformation [mm]	1.7612	3.5223
Max Equivalent Stress [MPa]	13.238	26.475

2. Modal Frequencies (Modal Analysis)

By performing separate modal analysis for three geometries, mode shapes and bending modes were determined numerically. Mode shape answers are presented in Figures 7-10 and a comparison of all results is presented in Figure 11.

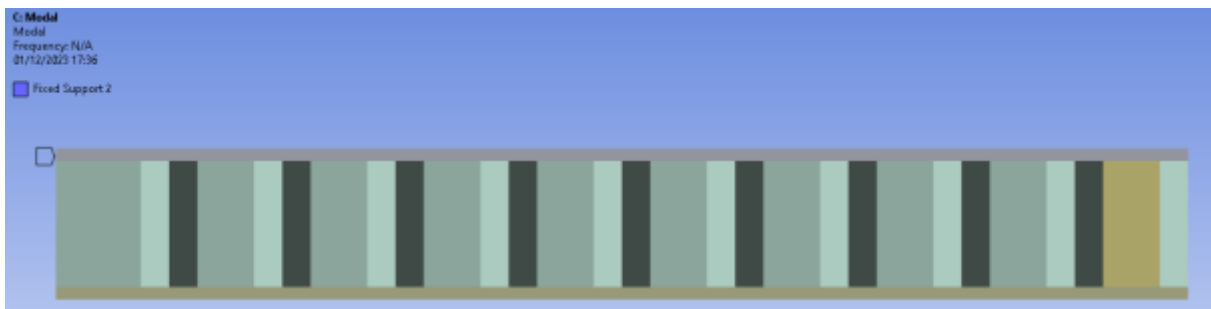


Figure 7- Modal analysis analysis structure.

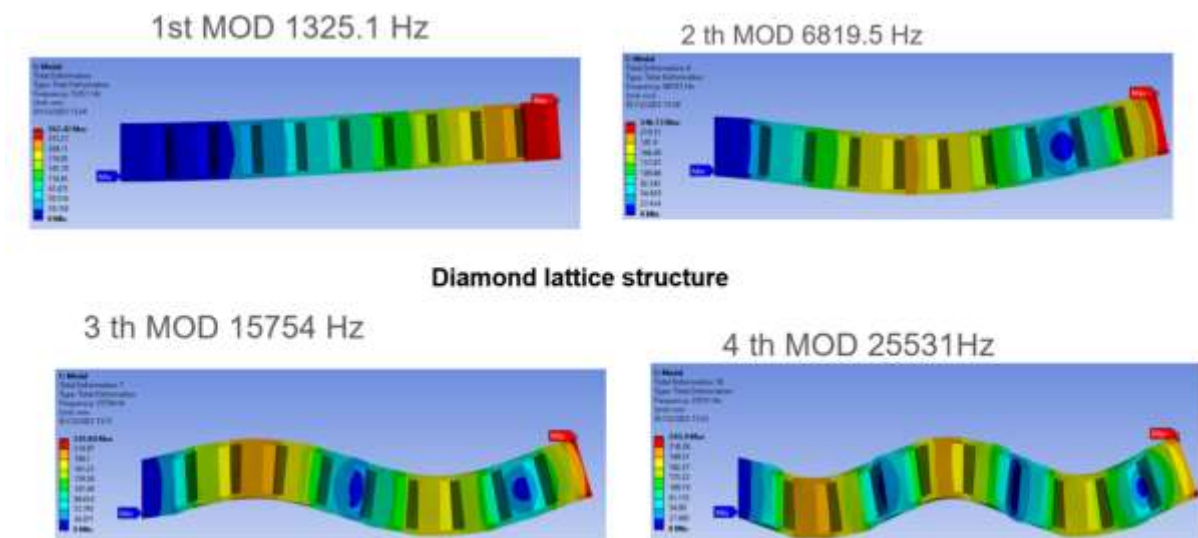


Figure 8- Diamond lattice sandwich structure modal response.

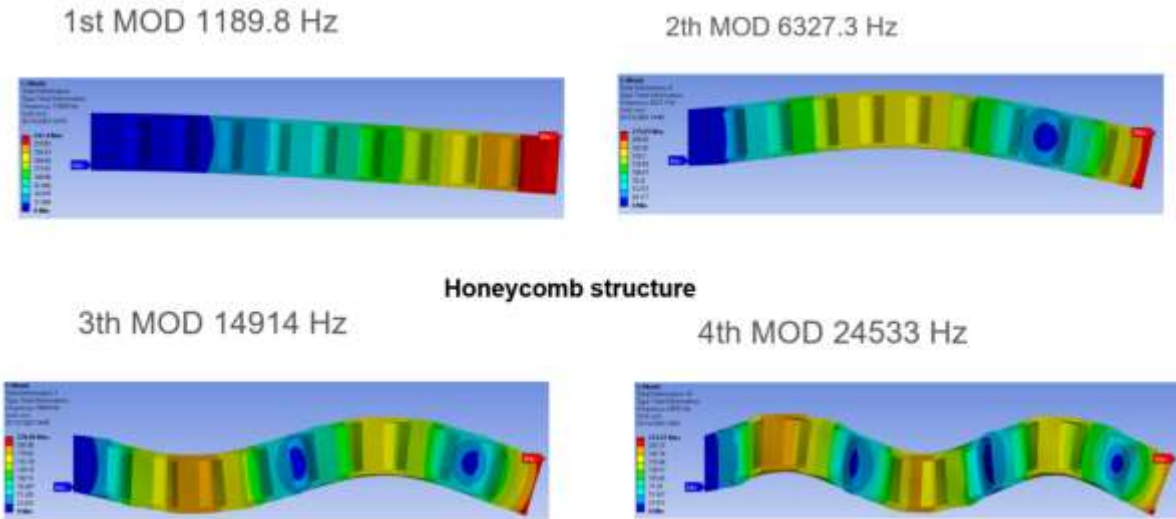


Figure 9- Honeycomb sandwich structure modal response.

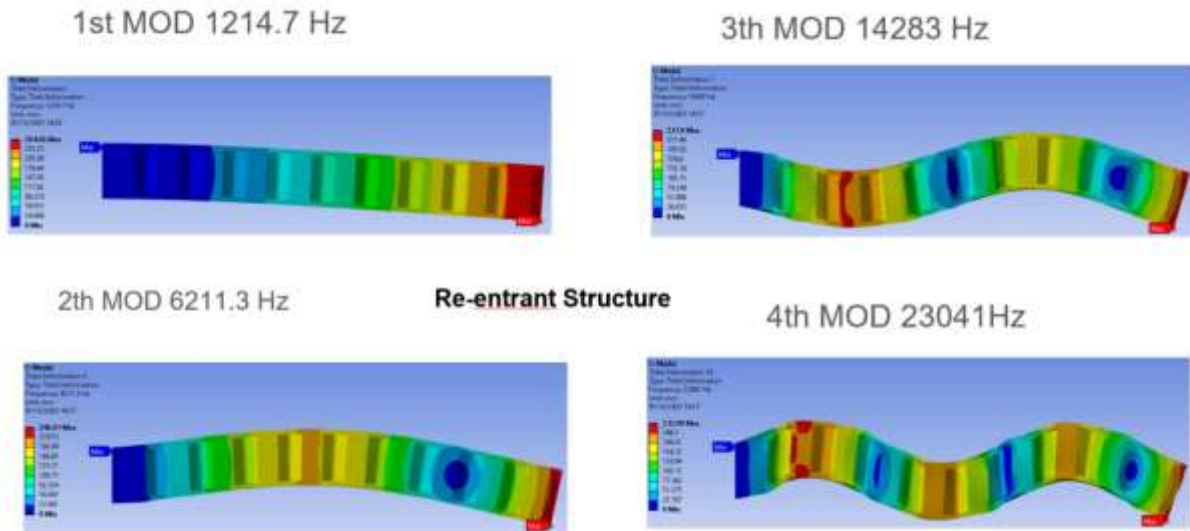


Figure 10- Re-entrant sandwich structure modal response.

Only Bending along Z-axis MOD Frequencies:		Only Bending along Z-axis MOD Frequencies:		Only Bending along Z-axis MOD Frequencies:	
1.	1325.1 [Hz]	1.	1189.8[Hz]	1.	1214.7[Hz]
4.	6819.5 [Hz]	4.	6327.3 [Hz]	4.	6211.3[Hz]
7.	15754 [Hz]	7.	14914 [Hz]	7.	14283[Hz]
10.	25531 [Hz]	10.	24533 [Hz]	10.	23041[Hz]
Diamond lattice structure		Honeycomb structure		Reentrant Structure	

Figure 11- All structures modal response.

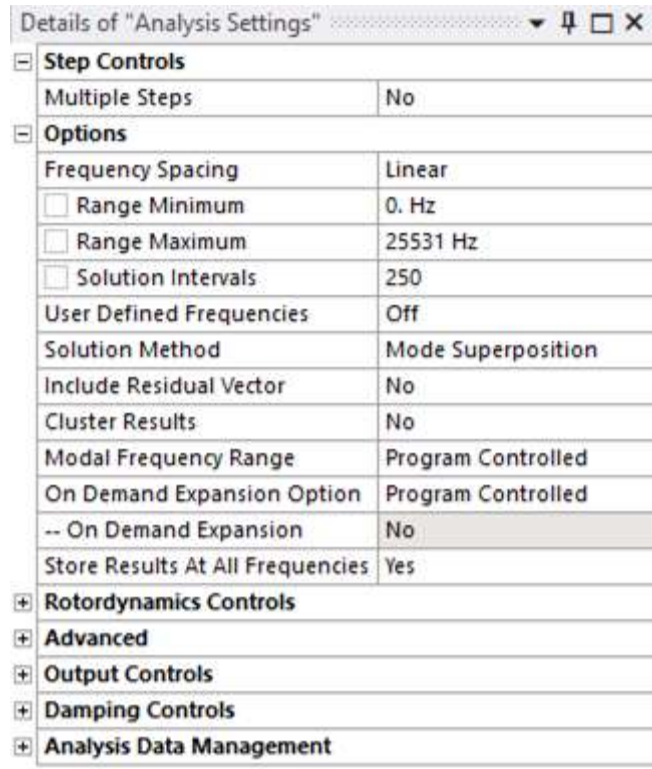
3. Harmonic Response

Finally, harmonic analysis was carried out separately for three geometries and gain and phase diagrams were obtained in frequency basis.

Simulation runned with:

- One end fixed- other end free.
- 40N force is applied directly to free edge.
- 0 to maximum 10th modal frequency with 250 intervals.

Analysed while one end fixed, other end free 40N applied to the free end



Analysed while one end fixed, other end free and 40N applied to the free end.

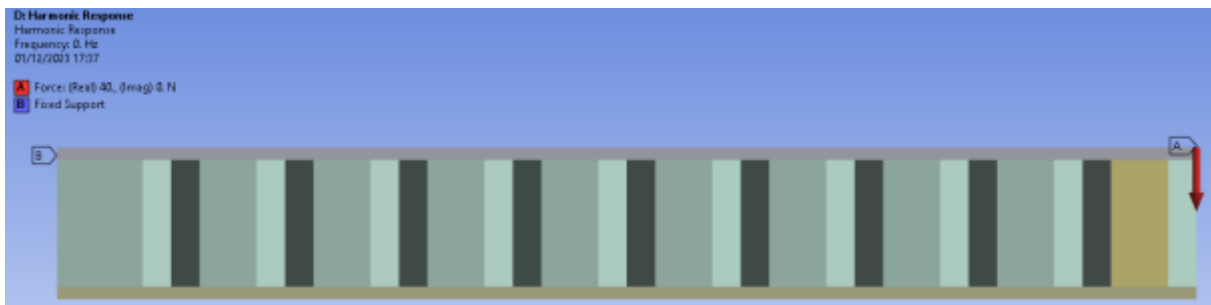
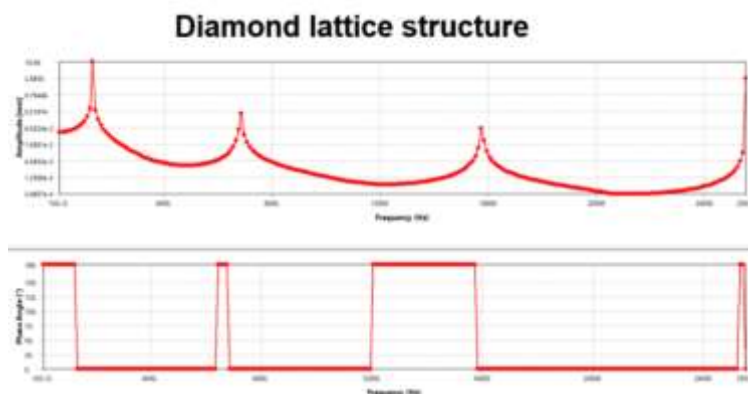


Figure 12- Harmonic response analysis settings.



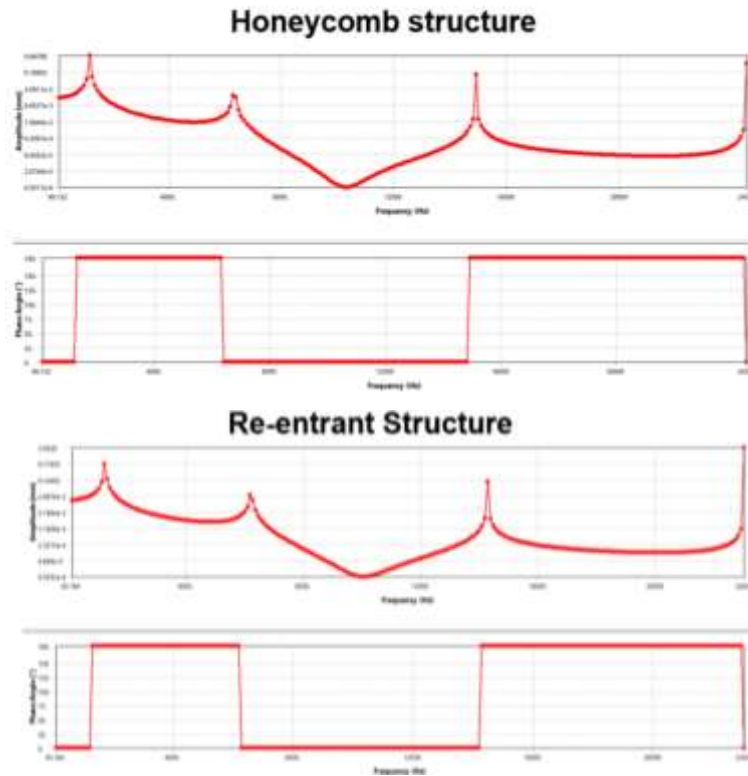


Figure 13- All structures harmonic response.

RESULTS

The auxetic core offers lower energy absorption capacity compared to the non-auxetic design, but on the other hand, shows superior strength and durability. If only working conditions under impact energy are required, the auxetic panel will give the best performance in reducing the impact load. The auxetic core shows the same deformation pattern under various impact energies, thus stabilizing the front surface penetration. The auxetic core remains intact after multi-cycle impacts, accordingly providing consistent performance to lattice composites. As a result of the modal numerical analysis, it was determined that the diamond lattice structure had the highest frequency and the honeycomb structure had the lowest frequency. According to the static structural analysis results, the highest deformation was seen in the re-entrant structure, while the lowest deformation was seen in the diamond lattice structure.

REFERENCES

1. KÖSEDAĞ, E., & EKİCİ, R. (2021). Free vibration analysis of foam-core sandwich structures. *Politeknik Dergisi*, 24(1), 69-74.
2. Castanie, B., Bouvet, C., & Ginot, M. (2020). Review of composite sandwich structure in aeronautic applications. *Composites Part C: Open Access*, 1, 100004.
3. Vinson, J. R. (2005). Sandwich structures: past, present, and future. In *Sandwich Structures 7: Advancing with Sandwich Structures and Materials: Proceedings of the 7th International Conference on Sandwich Structures*, Aalborg University, Aalborg, Denmark, 29–31 August 2005 (pp. 3-12). Springer Netherlands.
4. Herrmann, A. S., Zahlen, P. C., & Zuardy, I. (2005). Sandwich structures technology in commercial aviation: Present applications and future trends. In *Sandwich Structures 7: Advancing with Sandwich Structures and Materials: Proceedings of the 7th International Conference on Sandwich Structures*, Aalborg University, Aalborg, Denmark, 29–31 August 2005 (pp. 13-26). Springer Netherlands.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

5. Fischer, C., Braun, S. A., Bourban, P. E., Michaud, V., Plummer, C. J. G., & Manson, J. E. (2006). Dynamic properties of sandwich structures with integrated shear-thickening fluids. *Smart materials and structures*, 15(5), 1467.
6. Fazzolari, F. A. (2017). Sandwich structures. In *Stability and vibrations of thin walled composite structures* (pp. 49-90). Woodhead Publishing.
7. Shen, Y., McKown, S., Tsopanos, S., Sutcliffe, C. J., Mines, R. A. W., & Cantwell, W. J. (2010). The mechanical properties of sandwich structures based on metal lattice architectures. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 12(2), 159-180.
8. Queheillalt, D. T., Murty, Y., & Wadley, H. N. (2008). Mechanical properties of an extruded pyramidal lattice truss sandwich structure. *Scripta Materialia*, 58(1), 76-79.
9. Herranen, H., Pabut, O., Eerme, M., Majak, J., Pohlak, M., Jaan, K. E. R. S., ... & Aruniit, A. (2012). Design and testing of sandwich structures with different core materials. *Materials Science*, 18(1), 45-50.
10. Wang, B., Wu, L., Jin, X., Du, S., Sun, Y., & Ma, L. (2010). Experimental investigation of 3D sandwich structure with core reinforced by composite columns. *Materials & Design*, 31(1), 158-165.
11. Zeng, W., Jiang, W., Liu, J., & Huang, W. (2022). Fabrication method and dynamic responses of composite sandwich structure with reentrant honeycomb cores. *Composite Structures*, 299, 116084.
12. Pang, Y., Yan, X., Qu, J., & Wu, L. (2022). Dynamic response of polyurethane foam and fiber orthogonal corrugated sandwich structure subjected to low-velocity impact. *Composite Structures*, 282, 114994.
13. Şakar, G., Yaman, M., & Bolat, F. Ç. (2010). Bal peteği sandviç kompozit yapıların dinamik analizi. 2. Ulusal tasarım imalat ve analiz kongresi, 2, 531-540.

PIEZOELECTRIC BASED ENERGY HARVESTING MODELING AND SIMULATION IN MATLAB/SIMULINK

Bartu Türkcan ÇETİN¹

¹*Department of Mechanical Engineering, Kocaeli University, Kocaeli 41001, Turkey*

Fevzi Çakmak BOLAT¹

¹*Department of Mechanical Engineering, Kocaeli University, Kocaeli 41001, Turkey*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1532-7631>*

ABSTRACT

The piezoelectric effect is defined as the ability of some crystalline materials to generate electrical voltage under mechanical stress. The piezo-bender, modelled in the Matlab/SIMULINK environment, is based on this principle and when a mechanical force or moment is applied, it creates an electrical potential difference between the plus and minus poles, or vice versa, when an electrical signal is applied, it deforms the material by creating a bending moment. In this study, a vibration-based energy harvesting study was carried out using piezoelectric material in the Matlab/SIMULINK environment. Vibration-based energy harvesting modelling and simulation was carried out by applying the vibration signal produced in the simulation environment to the piezoelectric material in the simulation environment.

Keywords; energy harvesting, piezoelectric material, smart material, Matlab/Simulink

INTRODUCTION

Modern engineering problems need more accurate, precise and efficient solutions. To achieve this kind of solution, control theory has been developed to understand how a dynamic system behaves by its characteristics and its interaction with the operating environment. The dynamic system characteristics can be represented by a mathematical model to understand and manipulate [1-3]. In application of these mathematical models under operating conditions, sensors have a crucial role to control each parameter of the mathematical expression of the dynamic models as feedback systems[4-5].

The continuous progression in technology in the engineering world has made a remarkable improvement in sensor capabilities, making them more powerful and efficient than ever before. Sensors of this kind consume less energy, but generate more accuracy and with their enhanced resolution give more information compared to older sensor technologies Even if the modern sensors need less power to operate, they need power. To provide this power, most of the systems use charged batteries or if the system has an engine like power source, a battery is used to store some of that power provided by the engine. Most of the modern dynamic systems operate under dynamic loads and these loads force the systems mechanical structure to deform along different frequencies and amplitudes and cause vibrations to structure [6-7]. These vibration characteristics are one of the many power wastage types. The piezoelectric effect based energy harvester is a system that employs piezoelectric materials to convert the mechanical energy loss during operation into electrical energy, thereby fulfilling a portion of the power requirements like for the low-energy sensors utilised within the system.

Piezoelectricity is defined as the ability of certain crystal included materials to generate electrical voltage when subjected to mechanical stress. Piezoelectric elements operate on this fundamental principle. When a mechanical force or moment is applied, they generate an electrical potential difference between the positive and negative terminals, and conversely, when an electrical signal is applied, they deform the material by inducing a bending moment [8-9]. With the help of this principle any type of mechanical stress can be a source for electrical energy. In the work of Z. Zhang, H.Xiang and Z.Shi, piezoelectric energy harvesting system modelled as the piezoelectric system implemented as under the asphalt road and energy harvested from deformations and vibrations caused by passing vehicles have been

investigated. [10]. Saleh Gareh, B.C. Kok, C. Uttraphan, K.T. Thong, A.A. Borhana did a paper about the probability of piezoelectric based energy harvesting system for roadway applications using 2DOF electromechanical model. As piezoelectric material Piezoelectric Cymbal Transducers (PCT) has been applied to single-lane and two-lane traffic models, as conclusion these models the implementation of a series of PCT arrays along the highway road has the potential to yield a total power generation of 170 kW/km [11]. The experimental exploration of energy harvesting from a flexible delta wing employing a piezoelectric bimorph is studied by Alrowaijeh, Jamal & Hajj. Various configurations of the energy harvesting system are tested across a wide range of airspeeds in a wind tunnel. As results, the peak power was $771.3\mu\text{W}$ which means peak power density about 2.2 mW/cm^3 at flow speed of 9.5 m/s and gained at flow speed equal or higher than 7 m/s , sweep angle of 50° and wing span of 50 mm . [12]. F. Goa, G. Liu, L.H Chung and W.H. Liao has studied the energy harvesting system that harvesting the biomechanical energy through the natural motion of the human knee with lightweight macrofiber composite (MFC). Experimental results have shown the lightweight MFC energy harvester can generate 1.60 mW without increasing the human effort [13].

In this study, a vibration-based energy harvesting study was carried out using piezoelectric material in the Matlab/SIMULINK environment. Vibration-based energy harvesting modelling and simulation was carried out by applying the vibration signal produced in the simulation environment to the piezoelectric material in the simulation environment. Two different vibration signals, perfect sine wave and gaussian random wave, have been applied to the Matlab/SIMULINK model and the differences between results depended on input signals.

METHOD

In this study piezoelectric energy harvesting system has been implemented to a system that operates under the excitation of the wind forces. So the dynamic structure and the mathematical model have been investigated in this chapter.

Piezoelectric Based Energy Harvesting Dynamic Structure

With the flow disruptor geometry connected to the beam end, a continuous vibration condition can be created.

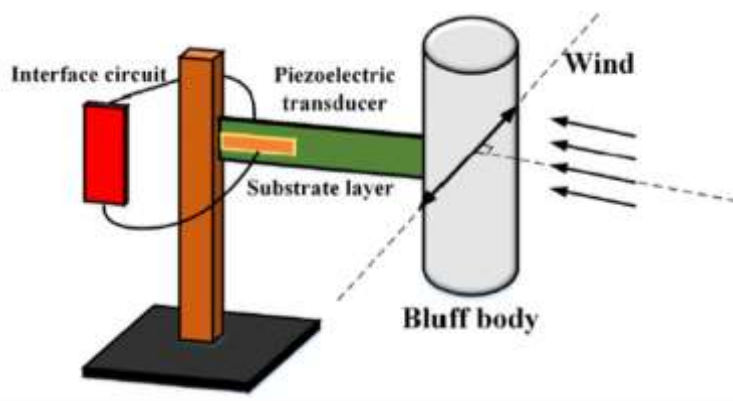


Figure 1- Piezoelectric Principle Based Energy Harvesting System Dynamic Structure[14]

Application of Matlab/Simulink Based Simulation

Within the scope of this study, the amount of energy obtained in response to two different input signals was analyzed, considering whether the vibration was continuous or random. The modal created in the Matlab/Simulink environment is presented below.

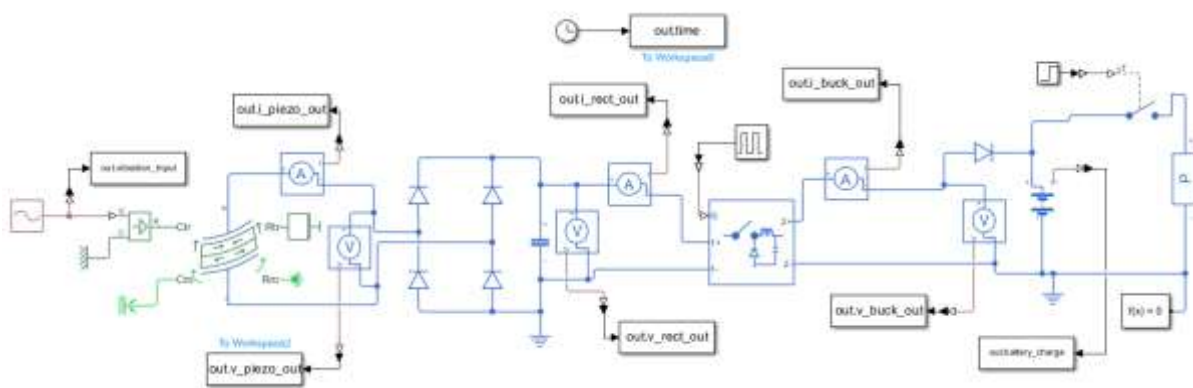


Fig.2- Piezoelectric Principle Based Energy Harvesting System Simulink Model

Simulink Components

In the simulink block diagram given in Figure 2, all elements are explained sequentially below.

Sine-Wave Generator Block

$O=A*\sin(2*f*t+\phi)+B$ here, A (Amplitude) = 0.25 [m/s], f (frequency)=185 [Hz], ϕ (Phase)=0, B (Bias)=0. The piezoelectric material is driven by a sine wave signal, as defined above. The unit of the driving signal is in m/s, representing speed.

Random Number Generator:

The Piezoelectric material is driven by a random number generator to simulate a vibration. Random number generator block generates random but gaussian numbers.

Ideal Translational Velocity Source

It generates a translational movement in proportion to the physical input signal applied to the S (Signal) pin, resulting in a translational motion of the C and R mechanical translation pins. The relative speed, V, can be defined as $V = V_R - V_C$, where V_R and V_C represent the absolute speeds occurring at ports R and C, respectively. In application, when a signal is applied to the S port and a "Mechanical Translational Reference" is applied to the C port, V_C is maintained at 0. As a result, the relative speed is equivalent to the speed occurring at the R port.

Piezoelectric material

The piezoelectric effect is defined as the ability of certain crystalline materials to generate an electrical voltage when subjected to mechanical stress. In line with this principle, a piezo bender produces an electrical potential difference between its + and - terminals when subjected to a mechanical force or moment. Conversely, when an electrical signal is applied, it induces a deformation in the material by creating a bending moment.

Full-Wave Rectifier

A full-wave rectifier is an electrical circuit used to convert the electrical signal from an AC source into a DC signal. Diode is a semiconductor electronic component that provides unidirectional flow of electric current. The diode bridge transmits positive alternance to the output regardless of the direction of the alternating current coming from the input. The capacitor placed parallel to the output of the full-wave rectifier acts as a low-pass filter by filtering out high-frequency fluctuations in the full-wave rectifier output signal.

Low-Pass Filter

A low-pass filter is a piece of circuitry or signal processing unit that allows low-frequency signals to pass, reducing their amplitude to eliminate or reduce the effect of noise and unwanted harmonics in a signal.

Simulink-Physical System Converter:

Simulink converts the input signal into a signal that the Simscape physical system can detect. The "Signal Unit" parameter in the block assigns the unit to the input signal so that the physical system can correctly detect the unitless signal created by Simulink.

Buck Converter:

Buck converter is a controlled DC-DC converter. It is also known as "Step Down Converter". While increasing the input current, it reduces the voltage and transmits it to the output. In order to provide gate control of the switching element used in the Buck converter, a Pulse Generator is connected to the Buck Converter block via a "Simulink-PS Converter" with Voltage unit.

Physical System-Simulink Converter:

It converts the output signal of the unitary Simscape physical system into a signal that can be detected by Simulink blocks. The "Signal Unit" parameter in the block is used to ensure that the unit signal produced by the physical system is processed correctly and added as input to Simulink blocks.

Battery Charging Unit

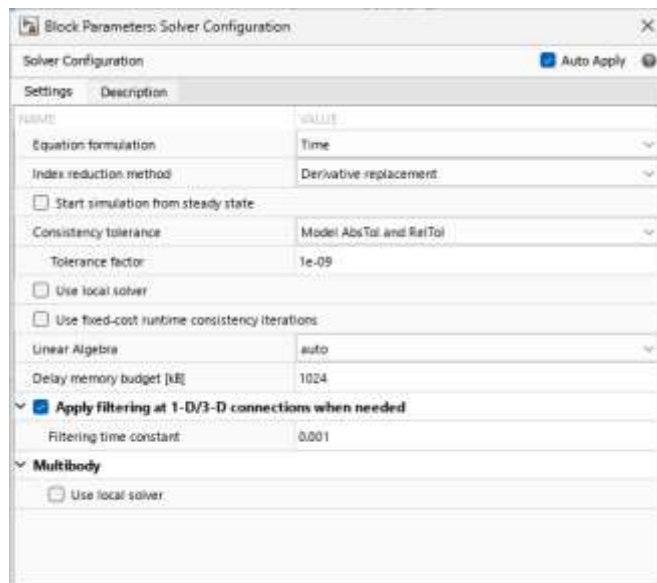
The current and voltage coming from the Buck Converter output are used to charge the battery. A diode connected in series to the battery is placed to prevent the reverse current of the battery, preventing the charging circuit from discharging the battery or the battery from burning the circuit by creating a reverse current into the system. The scope connected to the battery shows the current charge status of the battery in mAh.

SPST Switch

It functions as switching according to the control signal. When the step signal changes from 0 to 1, the switch closes and turns into conduction. If the switch is open in the Piezoelectric Harvester circuit, the battery is disconnected from the load and the battery begins to charge. When the switch closes, a load will be connected to the circuit, and the electricity stored in the battery will start to do work on the load, consuming the battery. The step function used for switching in the Simulink circuit produces a value of 1 after 0.7 seconds. Simulink-PS Converter was used to connect the step function to the physical system, and it was not subjected to any unit conversion by entering "1" as the unit.

Solver Configuration:

Defines the solver settings for the physical system coupled simulation.



RESULTS

First of all, the battery consumption rate of a 100 mW load was examined without a driving signal has been applied to the piezoelectric principle based energy harvesting system of the circuit. As a result of the investigations, the battery under load alone loses an average of 0.0096 mAh of charge per second.

Consumption of Load

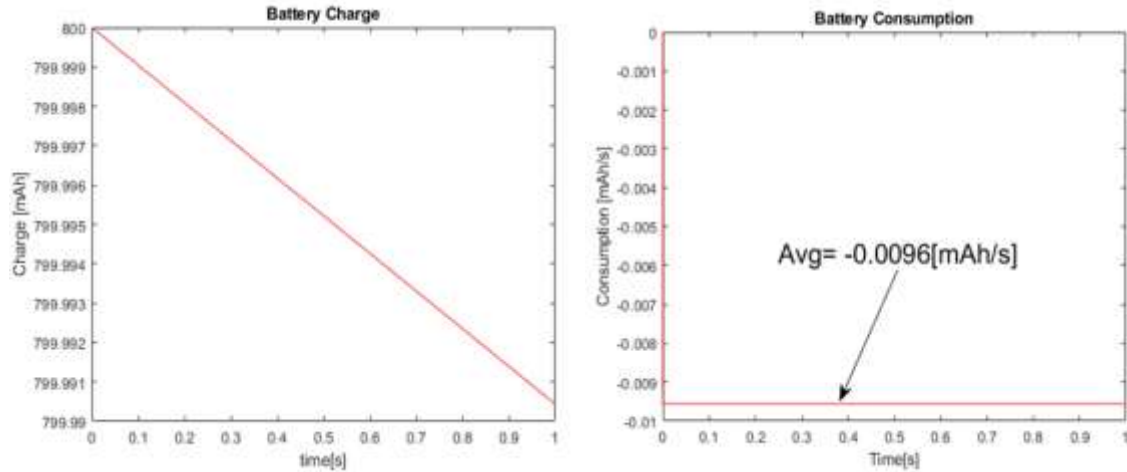


Fig.3- Battery charge and Consumption Graphs Under Sine Wave Signal

Effect of Sine-Wave Vibration

Sine-Wave Signal

The piezoelectric material is driven by a sine wave signal, as defined below. The unit of the driving signal is in m/s, representing speed.

Piezoelectric Material Output

These 3 graphs show Vibration Signal, Piezo output voltage and Piezoelectric material output current respectively. The output voltage and output current graphs of the driven piezoelectric material demonstrate that the output signals of the piezo material enter the regime region only after 0.14 seconds.

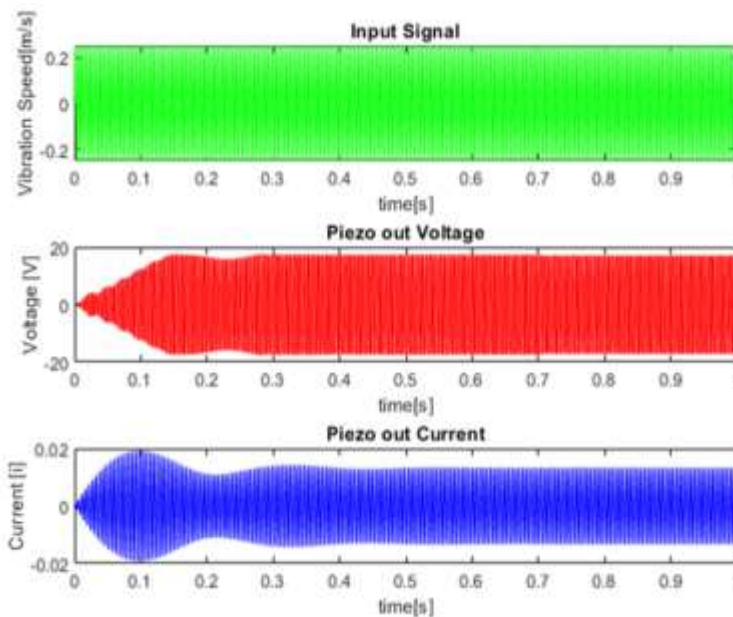


Fig. 4-Input Signal and Piezo Outputs Under Sine Wave Signal

Full-Wave Rectifier

Optimal fulfilment of the charging prerequisites necessitates the provision of a stable, unidirectional direct current (DC). The signal provided by the piezoelectric material is passed through a full-wave rectifier to eliminate negative alternance and convert it into direct current. However, as can be seen from the graphics, the current and voltage values obtained are high amplitude and very noisy.

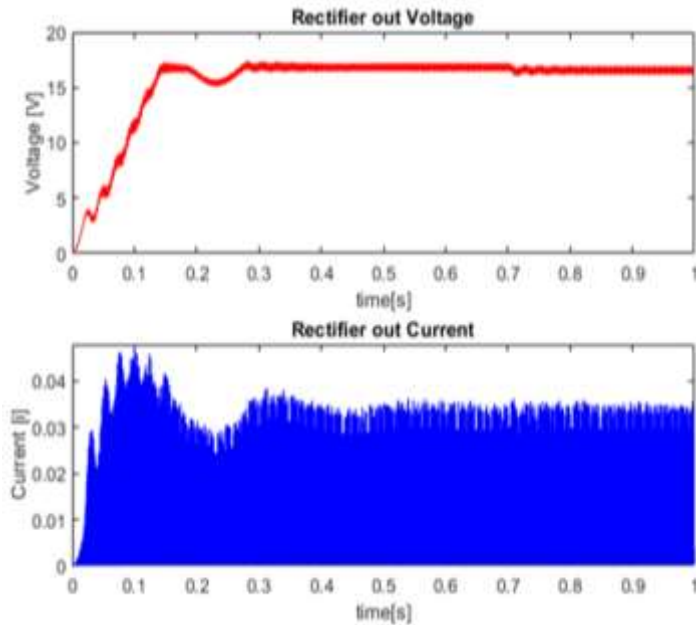


Fig. 5-Rectifier Outputs Under Sine Wave Signal

Buck Converter

The Buck Converter eliminates the high amplitude harmonics and signal noise produced by the Full Wave Rectifier. The data seen in these graphs is the data obtained at the output of the buck converter, and the reason for the voltage drop and current jump observed at 0.7 seconds is the connection of the load to the circuit at 0.7 seconds.

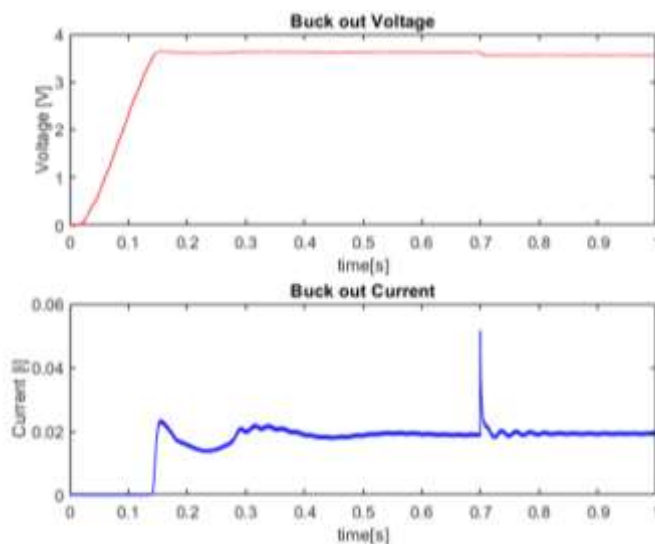


Fig. 6-Buck Converter Outputs Under Sine Wave Signal

Charge of the Battery

The charge status of the battery connected to the system is shown from the zeroth to the first second, with the effect of the piezoelectric material driven by the sine signal. According to the graph, the battery

starts charging from the 0.14th second when the supply signal from the buck converter enters the regime. The battery is consumed by connecting a load to the circuit in 0.7 seconds.

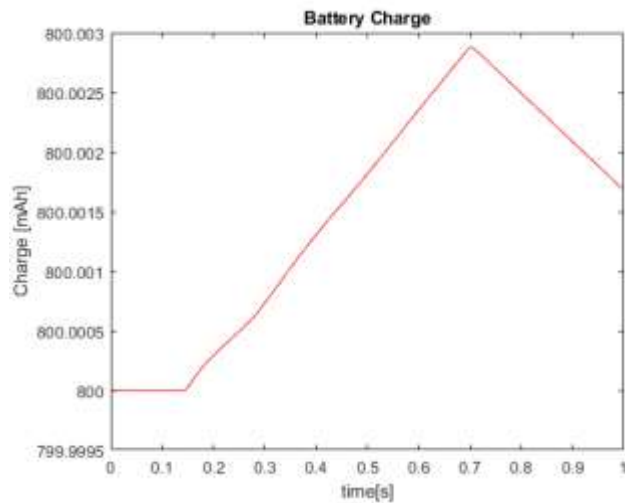


Fig. 7-Battery Charge State Under Sine Wave Signal

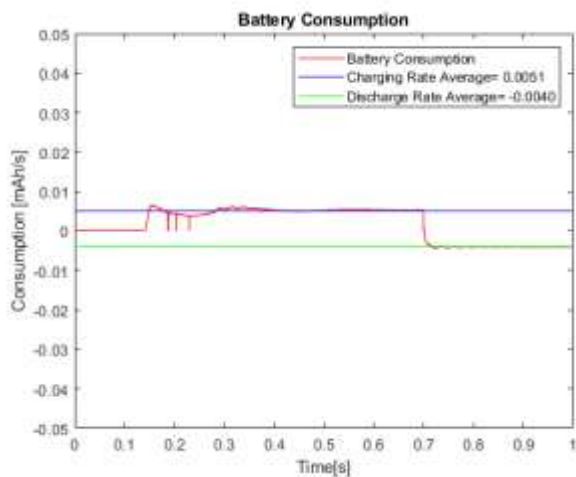


Fig. 8- Battery Consumption Rate Under Sine Wave Signal

With the observation of the results charging of the battery starts after 0.14 second elapsed. Charging rate of piezoelectric principle based harvester in regime phase is 0.0051 [mAh/s]. After the 0.7th second the 100mW load has been connected to the system. Discharging rate of piezoelectric principle based harvester in regime phase is 0.0040 [mAh/s] under the effect of the 100mW load.

Effect of the Random Vibration Signal

Random Vibration Signal

The piezoelectric material is driven by a random signal, as defined below. The properties of the random vibration source is normally (Gaussian) distributed random signal. Gaussian signal properties, Mean=0, Variance=1, Seed=1, Sample time = 0.0001 and the unit of the driving signal is in m/s, representing speed.

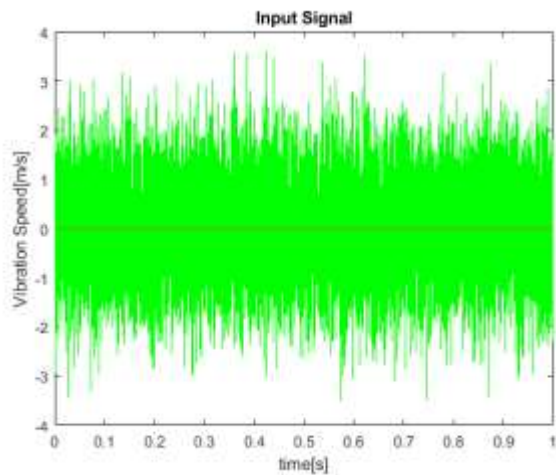


Fig. 9- Random Vibration Input Signal

Piezoelectric Material Output

According to the output voltage graph of the Piezoelectric material driven by random vibration, the material output enters the regime region after approximately 0.2 seconds. In light of this information, it is predicted that the battery will start charging after 0.2 seconds.

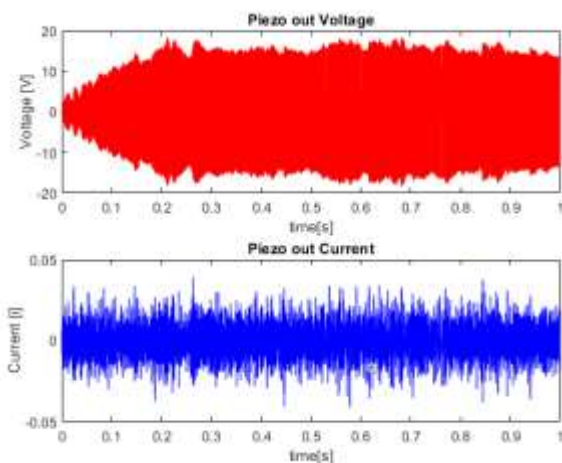


Fig. 10- Piezoelectric Material Output Driven by Random Vibration

Full-Wave Rectifier

As seen in the graphics, Rectifier outputs are full of noise and high frequency harmonics. This harmonics can cause fatal problems for the battery. Buck converters will be used to eliminate harmonics and noise.

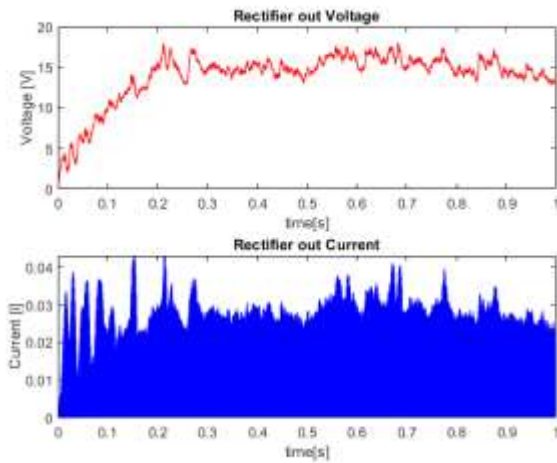


Fig. 11- Rectifier Outputs Driven by Random Vibration

Buck Converter

The Buck Converter eliminates the high amplitude harmonics and signal noise produced by the Full Wave Rectifier. The data seen in these graphs is the data obtained at the output of the buck converter, and the reason for the voltage drop and current jump observed at 0.7 seconds is the connection of the load to the circuit at 0.7 seconds.

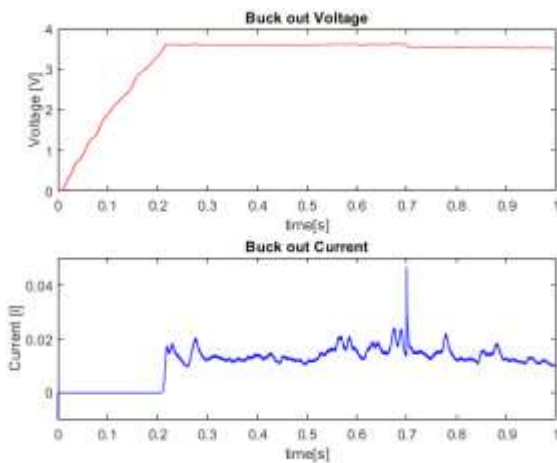


Fig. 12- Buck Converter Output Driven by Random Vibration

Charge of the Battery

The charge status of the battery connected to the system is shown from the zeroth to the first second, with the effect of the piezoelectric material driven by the random generated vibration signal. According to the graph, the battery starts charging from the 0.20th second when the supply signal from the buck converter enters the regime. The battery is consumed by connecting a load to the circuit in 0.7 seconds.

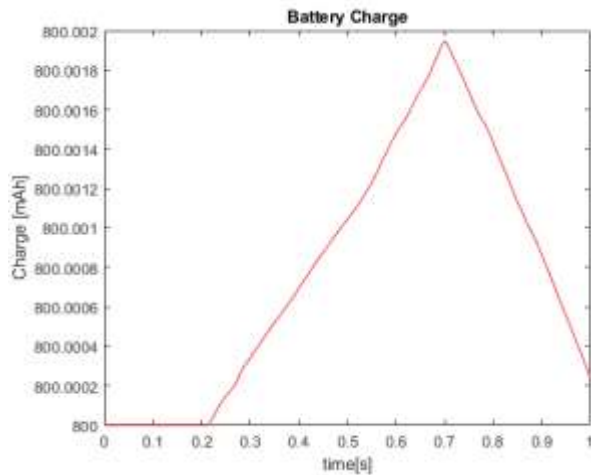


Fig. 13- Battery Charge Status Driven by Random Vibration

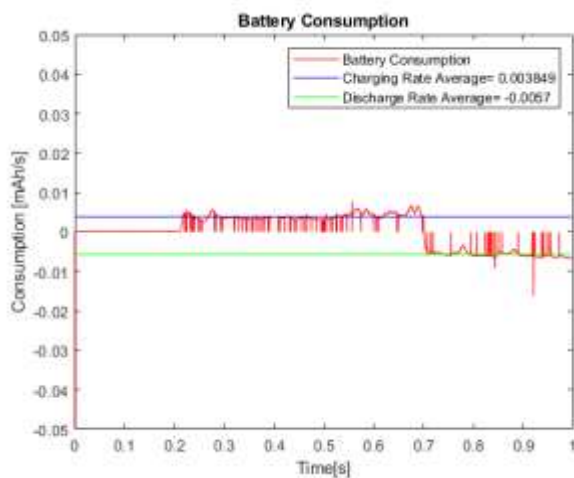


Fig. 14- Battery Consumption Rate Driven by Random Vibration

In the Battery consumption graph, the slope of the battery charge data [means battery charging rate] is displayed. Since the battery started charging at the 0.2th second, it was observed to be positive and averaged 0.0038 mAh per second. After the battery was connected to the system after the 0.7th second, the observed battery consumption rate is negative and averages 0.0057 mAh per second.

DISCUSSION

In this study, the charging behaviour of a piezoelectric principle based energy harvesting system has been inspected under different driving vibration sources. To analyse this behavior a Matlab/Simulink model of the piezoelectric principle based energy harvesting system has been modelled and the system is fed with two different vibration input signals, sine signal and random signal. As a result of the study, Battery charge graphs have been given below.

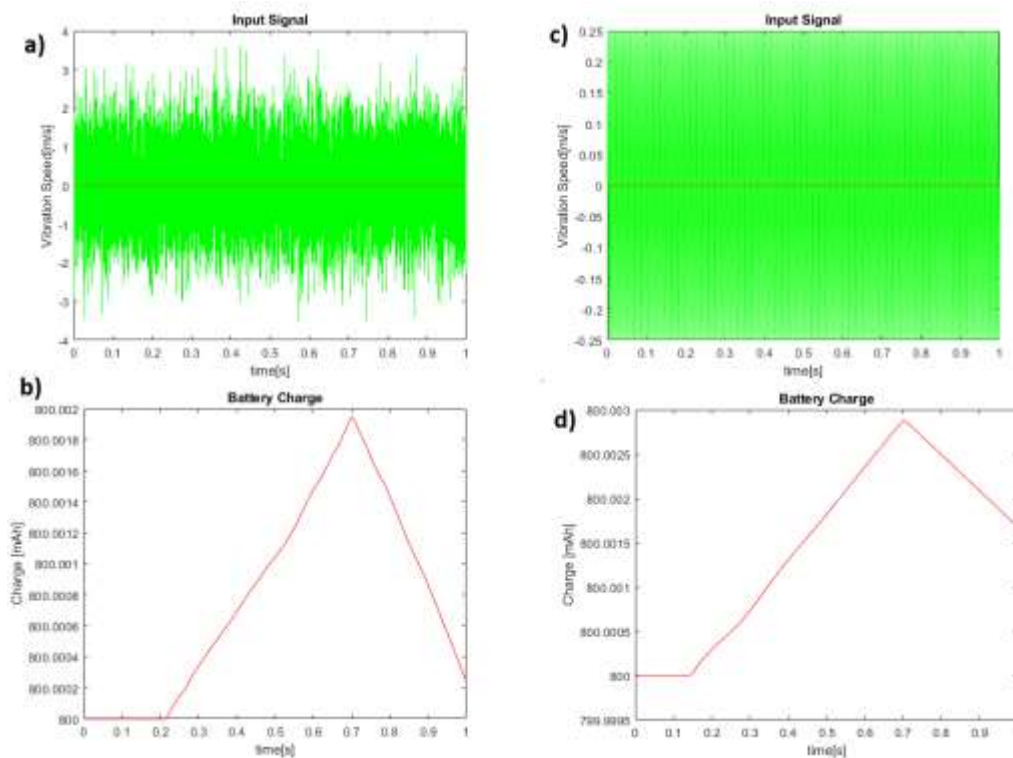


Fig. 15- a)Random Vibration signal, b) Battery charge-time graph under random vibration signal, c)Pure Sine Vibration signal, d) Battery charge-time graph under pure sine signal

Table 3- Results Comparison

	Random Vibration	Sine Wave
Charging Start Time	0.2 [s]	0.14 [s]
Charging Rate	0.0038 [mAh/s]	0.0051 [mAh/s]
Peak Charge until 0.7s	800.002 [mAh]	800.003 [mAh]

Charging start time, while it is 0.2 seconds in random vibration, it is 0.14 seconds in sine signal. Charging Speed, Although the drive speed input is many times higher than the Sine signal, it averages 0.0038 [mAh/s] in the Random vibration effect, while the average is 0.0051 [mAh/s] in the Sine signal effect. Peak charge value at the end of 0.7 seconds, while the sine wave driven 0.003 [mAh] charges during the first 0.7 seconds of the system being powered on, when the drive input is random, the battery charges 0.002 mAh for 0.7 seconds because the charging start time is later and the charging speed is slower.

REFERENCES

[1]Ogata, K. (2010). Modern control engineering fifth edition.
 [2]Ogata, Katsuhiko. Discrete-time control systems. Prentice-Hall, Inc., 1995.
 [3]S. Arimoto, S. Kawamura, F. Miyazaki and S. Tamaki, "Learning control theory for dynamical systems," 1985 24th IEEE Conference on Decision and Control, Fort Lauderdale, FL, USA, 1985, pp. 1375-1380, doi: 10.1109/CDC.1985.268737.

- [4] Fraden, J., & King, J. G. (2010). Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications (Vol. 3). New York: Springer.
- [5] Regtien, P. P., & Dertien, E. (2018). Sensors for mechatronics. Elsevier.
- [6] Karabay, S. (2011). Mekanik titreşimler. Birsen Yayınevi.
- [7] Schmitz, T. L., & Smith, K. S. (2012). Mechanical vibrations. Modeling and measurement.
- [8] Cady, W. G. (1946). Piezoelectricity: An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- [9] Paul Breeze, Chapter 14 - Marine Power Generation Technologies, Power Generation Technologies (Second Edition), Newnes, 2014, Pages 287-311, ISBN 9780080983301, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098330-1.00014-4>.
- [10] Zhang, Zhiwei & Xiang, Hongjun & Shi, Zhifei. (2015). Modeling on piezoelectric energy harvesting from pavements under traffic loads. Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 27. 10.1177/1045389X15575081.
- [12] Alrowaijeh, Jamal & Hajj, Muhammad R.. (2018). Piezoelectric energy harvesting from flexible delta wings. Theoretical and Applied Mechanics Letters. 8. 267-271. 10.1016/j.taml.2018.04.005.
- [13] Fei Gao, Gaoyu Liu, Brendon Lik-Hang Chung, Hugo Hung-Tin Chan, Wei-Hsin Liao; Macro fiber composite-based energy harvester for human knee. Appl. Phys. Lett. 15 July 2019; 115 (3): 033901. <https://doi.org/10.1063/1.5098962>
- [14] Wang, J., Geng, L., Ding, L., Zhu, H., & Yurchenko, D. (2020). The state-of-the-art review on energy harvesting from flow-induced vibrations. *Applied Energy*, 267, 114902.

EFFECT OF ELECTROMAGNETIC TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TURBINE BLADES

¹*Engr. Imran khan*

¹*University of Engineering and Technology, Mechanical Engineering and Material Engineering, Peshawar, Pakistan.*

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-4930-186X>

²*Prof. Dr. Afzal Khan*

²*University of Engineering and Technology, Mechanical Engineering and Material Engineering, Peshawar, Pakistan.*

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

³*Abdullah*

³*University of Engineering and Technology, Mechanical Engineering Department, Taxila Pakistan.*

³ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0004-3730-2552>

ABSTRACT

Materials experiencing stress can cause a range of problems. These problems include tolerance loss, fractures, and distortions. Ultimately, these issues can lead to failures while the material is being used. As a result, it is frequently required and occasionally obligatory to find ways to reduce these pressures. A method that is often used to reduce stress is heat treatment. The purpose of heat treatment is to get rid of the built-up internal stresses that have formed within the material. However, this traditional method of relieving stress also has the effect of changing certain characteristics of the material. These characteristics include hardness, friction, wear resistance, fatigue life, and corrosion. Electromagnetic stress relief can be considered as a viable solution instead of heat treatment. This method is not just effective in reducing stress, but it also leads to significant enhancements in material properties. Electromagnetic stress relief is known for being fast, affordable, and easy to use. Furthermore, it does not have any noticeable effect on the way the product looks. Pulsed Magnetic field is an effective method for improving mechanical properties without damaging the sample. Hardness, impact toughness, and residual stress testing give clear indication of the effect of magnetic field on the turbine blades. During the trials, the level of residual stress shifted significantly. M-T, there was about a 10% reduction in the typical amount of residual stress. The use of magnetic treatment results in notable improvements in the performance of materials.

Keywords: Internal Stress, Failure, Heat treatment, Electromagnetic

INTRODUCTION

In different sectors, including the manufacturing and construction industries, where materials go through large mechanical and thermal strains throughout the manufacture and usage of their products, stress alleviation is an essential operation. An excessive amount of stress may cause the material to deform, the structural integrity to be compromised, and even the product itself to fail. Techniques for relieving tension are used so that these problems may be addressed, along with ensuring the dependability and durability of the materials. Researchers from the past have investigated the effect that the different magnetic process parameters have on the stress reduction that materials experience. These factors include the magnetic field's direction, strength, frequency, and duration, as well as the density of the magnetic flux. The purpose of the proposed research is to address a gap in the existing body of scholarly work by means of the execution of systematic experiments or simulations that include the regulated adjustment of numerous magnetic process parameters.

According to the findings of several research investigations, the pulsed magnetic field treatment (also known as M-T) and the pulsed current treatment (also known as C-T) have emerged as potential ways for improving the mechanical properties of alloys. The M-T process is applying certain pulsed magnetic fields to alloys while the materials are at room temperature. This results in a wide variety of advantageous changes. These include a change in the surface hardness [1], a decrease in friction [2–4], an increase in wear and fatigue life [5–7], a change in the resistance to fracture and corrosion [8], and a reduction in the rate of crack formation [9]. These achievements have been inextricably connected to the stress-relieving benefits that are brought on by magnetic treatment. Numerous researchers, including Klamecki [10] and Tang [11–15], have done substantial research on the stress release processes related with magnetic fields. Their research has shown that there was a considerable decrease in the amount of residual stress, with decreases ranging from 4% to 13% [10] and even as high as 40% [11–15]. The research conducted by Tang sheds light on the significance of dynamic magnetostriction in the process of stress reduction and proposes that this phenomenon is a primary contributor to the observable improvements in mechanical properties. However, Cai's results brought fresh insights, demonstrating that there exists an ideal range of magnetostriction for efficient stress reduction [18]. [Cai's] findings may be seen here. In addition, Cai emphasized the significance of the impact that the direction of the magnetic field has on the release of tension [19]. Several new studies, building on the existing body of research, have significantly improved our knowledge of the advantages of M-T and C-T as well as the processes behind them. For instance, Zhang et al. performed research on alloy samples that were exposed to pulsed magnetic fields. They observed enhanced tensile strength, hardness, and fatigue life in comparison to samples that had not been treated [20]. In addition, Li et al. conducted research on the effects of pulsed current treatment on the microstructure and mechanical characteristics of aluminum alloys [21]. They discovered that the treatment promoted grain refinement and increased tensile strength. These data, taken together, provide credence to the concept that M-T and C-T have the potential to serve as useful methods for improving alloy performance. The use of pulsed magnetic fields has repeatedly shown favorable impacts on a variety of mechanical properties. The reduction in stress that is brought on by magnetic treatment, which may be traced back to dynamic magnetostriction, plays a significant part in the accomplishment of these changes. However, to get most of the stress release and the other advantages connected with it, it is vital to take into consideration the appropriate range of magnetostriction as well as the direction of the magnetic field. Recent research has significantly advanced our knowledge by revealing the beneficial effects of these treatments on tensile strength, hardness, fatigue life, and the refinement of microstructure. The continuation of research in this area offers the potential to advance alloy treatment technologies and maximize the practical uses of such technologies. Wu [16] carried out an exhaustive investigation making use of sophisticated microscopy methods to acquire further insights into the stress release process that is caused by magnetic fields. Using transmission electron microscopy (TEM), Wu compared the dislocation density in the material both before and after it had been subjected to magnetic treatment. Dislocation density is a significant metric that influences material strength. The goal was to have a better understanding of the alterations that were happening on a microstructural level. Concurrently, Cai [20] analyzed the grain boundaries of materials that had been exposed to magnetic treatment by using scanning electron microscopy (SEM). This inquiry attempted to examine any visible abnormalities in the microstructure that may give more insights regarding the stress release process produced by magnetic fields. Specifically, the investigation wanted to look for changes in the magnetic domains of the material. The findings of these investigations provided illuminating information. After receiving magnetic treatment, the large decrease in dislocation density that Wu discovered suggested that the application of external magnetic fields led to the relaxation of stress-induced dislocations inside the material. This conclusion is based on the fact that Wu's investigation found that the dislocation density had significantly decreased. This decrease in dislocation density suggests that stored tension has been released, which adds to improvements in the material's mechanical characteristics. Further evidence of the stress release mechanism linked with magnetic treatment was provided by Cai's examination of grain boundaries, which showed substantial displacements. The alterations that were seen in the grain boundaries are indicative of the fact that the application of magnetic fields causes a reorganization of the material's microstructure, which ultimately results in the reduction of internal stresses.

These results are consistent with those of earlier investigations, lending credence to the theory that alloys' release of internal tension is influenced by the presence of external magnetic fields. Studies such as those conducted by Klamecki [10] and Tang [11–15] have also shown decreases in residual stress because of magnetic therapy. These findings underscore the stress-relieving benefits of magnetic fields. When Wu's research into dislocation density and Cai's study of grain boundaries are brought together, a more accurate picture of the process by which magnetic fields cause stress release emerges. The assumption that magnetic therapy produces stress relaxation and improves the mechanical properties of alloys is further supported by the fact that the decrease in dislocation density and the observable displacements in grain boundaries give persuasive evidence of the material's reaction to magnetic treatment. Our comprehension of the underlying processes will be advanced if we continue to investigate the microstructural alterations and stress release mechanisms that are caused by magnetic fields, as was shown by the study that Wu and Cai carried out. These discoveries will be helpful in the development of strategies for optimizing magnetic treatment, as well as applications for using such techniques to improve the mechanical characteristics of alloys. study on the electro-plasticity of metal materials has prepared the way for the creation of pulsed current treatment, also known as C-T [21]. This study was carried out concurrently with experiments into the stress release processes generated by magnetic fields. This novel technique includes applying high-density electric currents to metal materials, which, in comparison to their usual condition, results in a noticeable increase in the materials' degree of flexibility. It is important to note that this increased plasticity is reversible and goes back to its normal levels once the electric current is turned off [21, 22]. In recent years, both the idea of electro-plasticity and the prospective uses of this property have garnered a significant amount of interest. After conducting an exhaustive investigation on the electro-plastic behavior of copper, Li et al. noticed a notable improvement in ductility and deformation capacity when the material was treated with pulsed electric current [23]. This finding was the result of the electro-plastic behavior of copper. In a study that was quite similar, Zhang et al. investigated the influence that pulsed current had on the mechanical characteristics of titanium alloys and found that it improved fatigue resistance and increased plasticity [24]. In addition, Xu et al. investigated the microstructural changes that accompany electro-plastic deformation in nickel-based superalloys. They demonstrated that the application of pulsed electric currents led to an increased dislocation density and rearrangement of grain boundaries, both of which contributed to the increased plasticity of the material [25]. This research was published in the journal *Materials Science and Engineering A*. The implications of these results for the use of pulsed current treatment in the manipulation of the microstructure of metal materials and the enhancement of their mechanical characteristics are discussed. Pulsed current treatment offers several important benefits, one of which is that the electro-plastic impact may be reversed, as Jiang et al. [26] discovered. The improved plasticity may be selectively generated and reversed by managing the application and termination of the electric current. This provides a method that is flexible and controlled for increasing the mechanical properties of metal materials. The relatively new fields of electro-plasticity and pulsed current treatment both offer intriguing new possibilities for a variety of different applications. It opens up new opportunities for sophisticated manufacturing processes, such as the moulding of complicated components or the restoration of damaged structures, by providing a revolutionary method for increasing the flexibility and deformability of metal materials. Pulsed current treatment has a wide range of potential applications in the field of materials science and engineering, and more study has to be done in this area so that we may get a better knowledge of the underlying processes that are responsible for electro-plasticity. Due to the amazing effect that it has on changing the mechanical properties of materials, pulsed current treatment, which is often referred to as C-T, has attracted a lot of interest in the field of study. Numerous research has been conducted to study the various advantages that are connected with using this strategy. These include the encouragement of hardening [31], an extension of fatigue life [23, 24], a decrease in defect density [26, 27], an induction of softening [28–30], and an extension of fatigue life [23, 24]. The C-T approach has demonstrated significant improvement in several areas, one of which is the enhancement of the fatigue life of materials. Pulsed current treatment, as established by researchers such as Li et al., may significantly extend the fatigue life of metallic alloys, hence boosting their resistance to cyclic loading and their overall durability [23]. In a similar manner, Zhang et al. carried out research on titanium alloys and discovered that pulsed current had a favorable effect on fatigue resistance [24]. In addition to this, it has been shown that the C-T approach has a considerable influence on the reduction of defect density in materials. The use of pulsed current treatment has been

shown in studies conducted by Jiang et al. and Yang et al. to result in a reduction in defect density [26, 27]. This reduction in defect density was detected in terms of dislocation density and vacancy concentration. The elimination of these flaws is a major factor in the enhancement of the material's qualities, such as its tensile and flexural strengths. It is interesting to note that the C-T approach, depending on the circumstances and parameters that are used, may bring about either a softening or a hardening impact in the materials. Researchers such as Wang et al. and Shi et al. [28–30] have looked at the phenomenon known as softening, which is characterized by a reduction in the hardness of the material. On the other hand, research carried out by Wang and colleagues [31] has proven that hardening, which refers to an increase in the material's hardness, may occur. Pulsed current treatment has a wide range of uses, many of which are still developing further. It has been discovered that the C-T approach may be beneficial to the process of wire drawing, which is used in the manufacturing business. Investigations into the use of pulsed current in wire drawing processes have been conducted by Zhang et al., Li et al., and Liang et al. [22, 32, 33]. These investigations have shown that the use of pulsed current results in better material characteristics and increased production efficiency. In addition, the C-T approach has been used in the recovery of mould fractures [34], the reduction of residual stress in moulds [25, 34], and the sintering of refractory alloys [35, 36], demonstrating its adaptability across a variety of commercial applications. The vast amount of study that has been carried out on the C-T approach and its impact on mechanical features has laid a solid basis for its use in a variety of different disciplines. Pulsed current therapy has demonstrated its applicability and potential as an efficient tool for the modification of materials and the optimization of manufacturing processes by extending fatigue life, reducing defect density, inducing softening, or hardening, and identifying specific applications such as wire drawing and mould recovery. These results highlight the device's potential as an effective tool for material modification and manufacturing optimization. If research and development in this area are allowed to continue, new doors of opportunity will likely open that will allow the C-T technique to be used to improve the mechanical characteristics of other materials. There had not been any research papers that were explicitly focused on pulsed magnetic field and pulsed current (MC-T) treatment that had been published. However, an inquiry was carried out that included the combination of these two treatments. The outcomes of this investigation were fascinating in terms of the decrease in stress. Based on the effects that were seen, it seemed as if dislocations, which are intimately related to stress, react differently to magnetic fields and electric currents. As a result of this, a hypothesis that proposes that the combination of these ways might generate a more effective condition for causing dislocation changes and eventually lowering stress levels was developed because of the situation. Although there is no literature on the treatment that combines pulsed magnetic field and pulsed current, there is related research that give information on the individual effects of each of these therapies. The potential for pulsed magnetic field therapy to alleviate stress has been shown through research into the treatment. For instance, research carried out by Klamecki [10] and Tang [11–15] indicated that the use of magnetic fields led to a reduction in the amount of residual stress. In addition, the research conducted by Cai [19] has shown how the impact of magnetic orientation may influence the release of stress, therefore shedding light on the complex interaction that exists between magnetic fields and the regulation of stress. In terms of pulsed current treatment, studies on the effect of electric currents on the behavior of stress and dislocation are also significant. Studies by Li et al. [23], Zhang et al. [24], and Xu et al. [25] have investigated the phenomena of electro-plasticity, in which high-density electric currents improve the material's flexibility and plasticity. The results of these investigations demonstrate the ability of electric currents to manipulate the microstructure as well as the mechanical characteristics of materials. Although there is no direct literature on MC-T treatment, the experiment combined pulsed magnetic field and pulsed current therapies in an effort to utilize the unique effects of each modality in order to produce higher dislocation shifts and consequent stress relief. The surprising and fascinating findings of this analysis underlined the need for more research into the combined use of these treatments. This research is needed to clarify the underlying processes and maximize the therapies' efficacy in relieving stress.

EXPERIMENTAL SET UP

SAMPLE PREPARATION

The first step in this research was the preparation and casting of samples.

The specimens were fabricated with a casting technique that is often used in the production of turbine blades. This manufacturing approach is used to fabricate intricate forms that may provide difficulties in their realization using other production techniques.

Machining refers to the process of shaping or altering materials through the use of various tools and techniques.

The process of machining encompasses the use of a diverse range of tools and procedures to manipulate and enhance the physical characteristics of cast components in accordance with exacting standards. Ensuring that the samples adhere to the specified dimensions and surface finishes is a critical stage in the process. Machining encompasses a range of procedures, including cutting, drilling, grinding, and polishing. The objective is to eliminate any superfluous material, attain accurate measurements, and enhance the overall surface integrity.

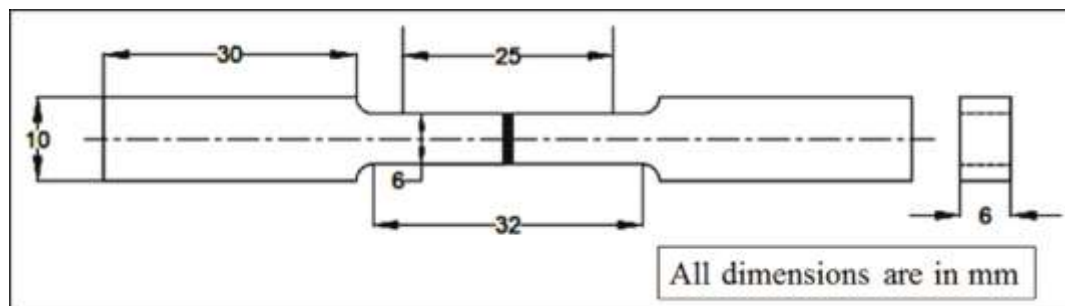


Figure 1 ASTM E8 Test Specimen [ASTM Standards]

The ASTM E8/E8M standard is a well recognised and used standard in the field.

The specimens were fabricated in line with the ASTM E8/E8M standard.

The purpose of ASTM E8/E8M is to provide a standardized method for determining the mechanical properties of metallic materials, namely their tensile strength, yield strength, elongation, and reduction of area.

The fundamental objective of the ASTM E8/E8M standard is to provide a consistent and standardized approach for conducting testing in various labs. This standardization facilitates the correct comparison of material attributes across different producers and research organizations. The standard encompasses several factors, including the selection of specimen types (round or flat specimens), the size of the specimens, the techniques used to grasp the specimens inside the testing machine, and the precise processes utilized to execute the stress tests.

MAGNETIC FIELD TREATMENT (M-T)

In this research, the generation of the magnetic field for the pulsed magnetic field therapy (M-T) was accomplished by using an electromagnet. As can be seen in Figure 2, the specimen was reliably positioned in such a manner that it faced the same direction as the magnetic field.

The specimen was subjected to treatment that consisted of applying a pulsed magnetic field to it throughout the procedure. Figure 3 is a representation of the properties of the pulsed magnetic field's characteristics. The magnetic field's strength may be quantified by examining its maximum intensity, which reached around 2.1 Tesla (T) at its highest point. The pulse frequency, or the rate at which the magnetic field pulses were supplied, was somewhere in the range of 0.5 hertz. During the therapy, a total of 25 pulses were injected into the sample.



Figure 2 Sketch of Magnet Sample

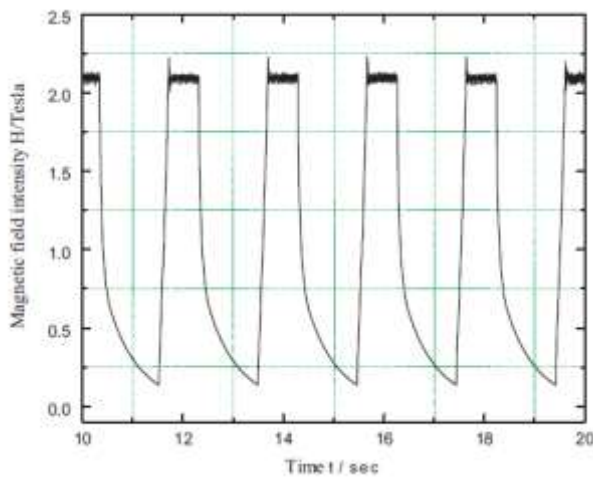


Figure 0 Magnetic field intensity versus magnetization time

RESULTS AND DISCUSSION

Experiments are conducted based on Testing parameters such as frequency magnetic field and magnetization time as shown in the table 1.0. Applied testing parameters values are from low to high.

Table 1 Testing Parameters details

		Level	
Parameters	Units	Low	High
Frequency	Hz	0.5	100
Magnetic field intensity	Tesla	20 KA/m	400 KA/m
Magnetization time	Sec	10 sec	1200 sec

RESIDUAL STRESS TESTING

Pulsed Magnetic Field Therapy (M-T) is a form of treatment that employs pulsed magnetic fields to elicit alterations in several physiological processes, including those occurring inside biological

materials. Inside the scope of this work, the utilization of M-T has been primarily directed towards modifying the residual stress that exists inside materials. Residual stress refers to the internal stress that persists inside a material subsequent to the removal of external stresses. This phenomenon has significant importance in shaping material behavior, mechanical characteristics, and structural soundness.

Tables 2 are crucial instruments for effectively illustrating the influence of M-T on residual stress. The following tables provide a comparative analysis of the initial levels of residual stress before to the M-T therapy and the stress levels observed subsequent to the treatment. This methodology offers researchers a quantitative comprehension of the impact of M-T treatment on stress redistribution inside the specimens. The tables are expected to include data acquired using experimental methods and measuring techniques that quantify variations in stress.

Furthermore, the inclusion in this research provides a visual representation of specimens that failed to meet the requirements after the implementation of the M-T technique. The provided visual depiction provides a concrete understanding of the alterations in structure or any harm that might have transpired over the duration of the testing process. The aforementioned phenomena include alterations in the microstructure of the material, the presence of fissures, or any other discernible manifestations arising as a consequence of the treatment administered.

Figure 4 presents a more comprehensive analysis by offering graphical representations that compare the changes in residual stress induced by the M-T treatment. The use of this visual representation facilitates a straightforward and efficient comparison of stress fluctuations across various specimens or experimental circumstances. The act of making comparisons may reveal underlying patterns, trends, or irregularities in the distribution of stress that may not be readily discernible only from numerical data.

In order to provide a more comprehensive analysis, it is advisable to include pertinent scholarly sources to substantiate the obtained results. The subject of materials science and engineering often relies on the use of standards and recommendations established by reputable organizations, such as ASTM International. The use of these standards serves to provide a level of uniformity and meticulousness in the execution of experimental protocols, hence enhancing the dependability and comparability of findings across various research investigations.

Moreover, other academic literature that has investigated the impacts of magnetic field treatment on various materials may provide valuable perspectives on analogous occurrences. Scholarly literature, including research articles, conference papers, and academic publications, within the domains of materials science, physics, and engineering, may provide a more comprehensive perspective on the topic at hand. These sources have the potential to provide theoretical foundations, experimental approaches, and outcomes that may be analyzed and juxtaposed with the findings of the current research.

In summary, the use of M-T treatment for the purpose of inducing alterations in residual stress is a multifaceted procedure that has substantial ramifications for the behavior of materials. The integration of tables, figures, and supplemental literature sources offers a complete and all-encompassing methodology for comprehending the impacts of M-T treatment on the redistribution of residual stress within the materials under investigation.

The stress variations caused by the M-T therapy may be directly visualized and compared across various specimens or experimental circumstances with the help of this image. It gives a clear and unambiguous picture of how successful the therapy was in lowering or dispersing the residual stress.

The inclusion of Tables 2 in the research makes it possible to conduct an in-depth examination of the changes in residual stress that were brought about by the M-T therapy. The researcher can analyze and comprehend the influence of the therapy on the specimens that are the subject of the inquiry thanks to the tables, which give numerical data, and the figures, which provide visual representations of the data.

Table 1 Residual stress Changes caused by MT.

Run	Before treatment σ_x (MPa)	After treatment σ_x' (MPa)	Residual stress changes $\Delta \sigma_x = \sigma_x' - \sigma_x$ (MPa)
1	281	209	-72
2	128	84	-44
3	142	106	-36
4	136	138	2
5	223	134	-89
6	140	89	-51
7	92	97	5
8	129	134	5
9	226	265	39
10	155	159	4

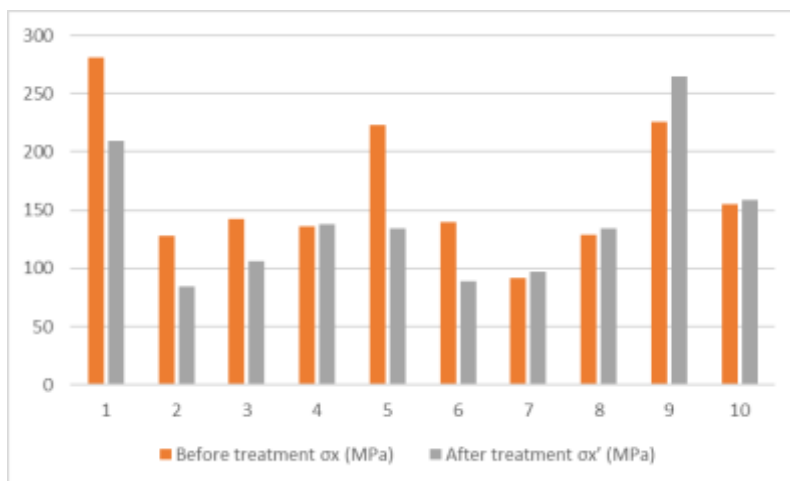


Figure 4 Residual Stress comparison before and After MT Treatment

During the trials, the level of residual stress shifted significantly. Following M-T, there was about a 10% reduction in the typical amount of residual stress.

Drawing on the ideas of magneto-plastic theory and electro-plastic theory, the experimental findings of this work lead us to the conclusion that an electro-magneto-plasticity phenomena must exist and be related with dislocation motions for us to suggest its existence. In his 1965 publication of *Kristallografiya*, Zagoruiko was the first person to present the idea of the magneto-plastic theory [17, 37, 42]. It is a way of describing the phenomena that occurs when dislocations inside a material move because of being exposed to a static magnetic field in the absence of any other kind of mechanical force.

The research conducted by Wu [38–41] lends more credence to the idea of magneto-plasticity. Wu carried out a series of studies on pre-stressed steel specimens and found that there was a considerable decrease in the dislocation density. In the context of stress release, the variations in dislocation distribution that were identified in Wu's research were thought to be very important.

We hypothesize that the use of pulsed magnetic field treatment in our experimental setup generated dislocation movements inside the material by combining the results from both Zagoruiko's magneto-plastic theory and Wu's work. These findings can be found in both sources. It is probable that the stress release that was detected was caused by the interaction between the pulsing magnetic field and the microstructure of the material. Although more research is required to determine the precise processes that underlie the electro-magneto-plasticity phenomena, this notion offers a reasonable explanation for the experimental findings that were achieved in our work.

The research that has been done thus far on magneto-plasticity, such as the pioneering work done by Zagoruiko and Wu's study on pre-stressed steel specimens, lends credence to the notion that magnetic fields could impact the behavior of dislocations and contribute to the alleviation of stress. However, it is necessary to carry out more study to get a more in-depth knowledge of the processes that are at play and to further confirm the presence of electro-magneto-plasticity in addition to its importance in the context of therapy with pulsed magnetic fields.

HARDNESS TESTING

The micro-Vickers hardness test is a useful technique for analyzing the hardness of materials, especially those materials that are either too tiny or too thin to be tested using traditional methods of hardness measurement. This method is based on the theory of indentation hardness, and it involves gently pressing a tiny diamond indenter into the surface of the material. Before the actual testing begins, the sample is painstakingly prepared to guarantee that it is flawless and devoid of any blemishes. After being installed, a tiny indentation is produced by pressing the indentation into the material with a controlled force over a predetermined amount of time. This results in the indentation. The computation of the average diagonal length, which is the foundation for the Vickers hardness number (HV), is made possible by measuring the indentation's diagonals using a high-resolution microscope. This allows for the determination of the average diagonal length. This value provides a quantitative measure of the material's resistance to wear and distortion. A formula is used to determine the HV, and this formula takes into consideration both the applied force and the average diagonal length. The outcome of the test is often stated using the units' kg.f/mm^2 or GPa. The micro-Vickers hardness test has the benefit of adaptability since it can be used on a wide variety of materials, such as metals, ceramics, and polymers, and it can produce exact measurements even on minuscule specimens. This opens a lot of potential applications for the test. As a result of its capacity to give insights into the qualities of a material, its applications range from research to quality control. The test requires meticulous sample preparation, reliable measuring instruments, and a testing environment that is under strict supervision to provide accurate results.



Figure 5 Vickers Testing Machine

Table 3 Hardness result before and after MT

Run	Parameters			R2(Hardness)		% Change
	Frequency (HZ)	Magnetic field intensity (KA/m)	Magnetization time (Sec)	Before treatment (Hv)	After treatment (Hv)	
1	10	20	20	809	814	0.61%
2	100	20	20	811.5	813.5	0.24%
3	10	400	20	811.3	811.5	0.024%
4	100	400	20	809.3	823	1.69%
5	10	20	1200	813	825	1.47%
6	100	20	1200	811	821	1.23%
7	10	400	1200	810	818.3	1.02%
8	100	400	1200	809	823	1.73%
9	100	210	610	814.2	820	0.71%
10	100	210	610	810.3	815.5	0.64%

This study examined the influence of frequency, magnetic field intensity, and magnetization duration on the hardness of the specimen. The dataset has two discrete frequencies, namely 10 Hz and 100 Hz, together with different magnetic field strengths ranging from 20 KA/m to 400 KA/m. Each data set comprises pre-treatment and post-treatment measures, facilitating the assessment of alterations.

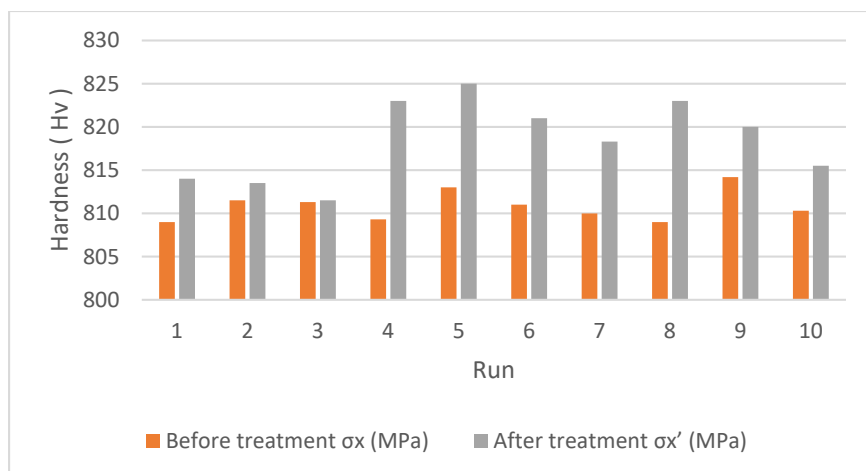


Figure 6 Hardness Test of our sample

Table 3 displays the results of a series of studies conducted to examine the impact of different parameters in pulsed magnetic field treatment on the hardness of a material, as quantified in Hv units. Every row in the table represents a unique experiment, characterized by individual values for frequencies, magnetic field intensities, and magnetization times. The experimental results are shown by changes in the hardness of the material before to and after treatment, which are quantified as a percentage change.

After doing an analysis of the findings, it is evident that various observations may be derived. In a series of studies (studies 1-8), the hardness of the material was investigated by altering the frequencies and magnetic field strengths while keeping the magnetization duration constant at 20 seconds. The observed changes in hardness ranged from 0.24% to 1.73%. Significantly, Experiment 4 distinguishes itself by exhibiting a greater frequency of 100 Hz and magnetic field strength of 400 KA/m, which leads to a notable rise in hardness up to 1.69%.

Upon investigating the influence of magnetization time (Experiments 5-8), it becomes apparent that prolonged exposure to the magnetic field, specifically seen in the extended magnetization period of 1200 seconds, results in elevated hardness values after the treatment.

Experiments 9-20 investigate the collective impacts of manipulating different factors. Experiments 9 and 10 exhibit similar frequency, magnetic field strength, and magnetization duration, although they demonstrate modest variations in hardness alterations, therefore emphasizing the complex interaction among these variables.

In cases where the frequency was set to 10 Hz and the magnetic field intensity was adjusted to 20 KA/m, the magnetic field intensity of the material saw a little rise from 809 KA/m before to treatment to 814 KA/m post-treatment, indicating a change of 0.61%. In a similar manner, when subjected to a magnetic field intensity of 20 KA/m at a frequency of 100 Hz, the magnetic field intensity exhibited a little increase from 811.5 KA/m to 813.5 KA/m after the treatment, resulting in a change of 0.24%. When the frequency was held constant at 10 Hz, increasing the magnetic field intensity to 400 KA/m resulted in a little increase in the magnetic field intensity from 811.3 KA/m to 811.5 KA/m following treatment, representing a marginal change of just 0.024%.

The data indicates that the fluctuations in magnetic field strength are rather small across all observed circumstances. It is worth noting that the degree of percentage change is more noticeable when considering lower levels of magnetic field strengths. The observed disparity may be attributed to many reasons, including the level of accuracy in the measurements, the sensitivity of the material to the applied treatment, and the potential variability in the experimental circumstances. To have a more thorough comprehension of these findings, it is essential to include supplementary information pertaining to the

characteristics of the intervention, the precise subject matter being examined, and any factors that may contribute to inaccuracies in measurement.

CHARPY TEST

The Charpy V-notch test, sometimes referred to as the Charpy test, is a widely accepted mechanical assessment used to measure a material's ability to endure abrupt impact loading and its resistance to fracture. The use of this instrument is of utmost importance in the evaluation of a material's impact toughness, with a specific focus on metals. The experimental procedure entails the painstaking machining of a V-shaped notch into one of the elongated edges of a specimen, often of rectangular or square configuration. The presence of this notch induces a localized area of stress concentration, hence rendering the material more prone to fracture when subjected to impact. Subsequently, the specimen undergoes a prompt and regulated impact load administered by a pendulum-type impact apparatus. The energy absorbed during fracture is quantified and compared to the potential energy changes in the pendulum when it hits the notched end of the specimen. The examination of the broken specimen's properties and the amount of energy it absorbs provides significant insights on the behavior of the material and its susceptibility to brittle fracture. The outcomes are quantified in joules, where a greater amount of absorbed energy indicates superior toughness. The Charpy test serves as a valuable tool for the purpose of material selection, evaluation of processing techniques, and verification of material compliance with safety regulations in many fields such as building and manufacturing. Its primary objective is to enhance the overall dependability and safety of structural components.

Table 4 Results of the Charpy test

Run	Parameters			Impact Test		%Percentage Change
	Frequency (HZ)	Magnetic field intensity (KA/m)	Magnetization time (Sec)	Before treatment (J)	After treatment (J)	
1	10	20	20	31	31.5	1.61 %
2	100	20	20	32	32.5	1.56%
3	10	400	20	30.5	30.8	0.98%
4	100	400	20	31	31.1	0.32%
5	10	20	1200	31.5	31.8	0.95%
6	100	20	1200	32	32.5	1.56%
7	10	400	1200	31	31.5	1.61%
8	100	400	1200	30.5	30.6	0.32%
9	100	210	610	30	30.5	1.66%

10	100	210	610	31.5	32	1.58%
----	-----	-----	-----	------	----	-------

Table 4 shown above provides a comparative analysis of the impact toughness of a material in relation to its frequency, magnetic field intensity, and magnetization duration. The Charpy V-notch test was used to evaluate the material's ability to withstand abrupt impact loading, and the data were measured in joules (J) both before and after treatment.

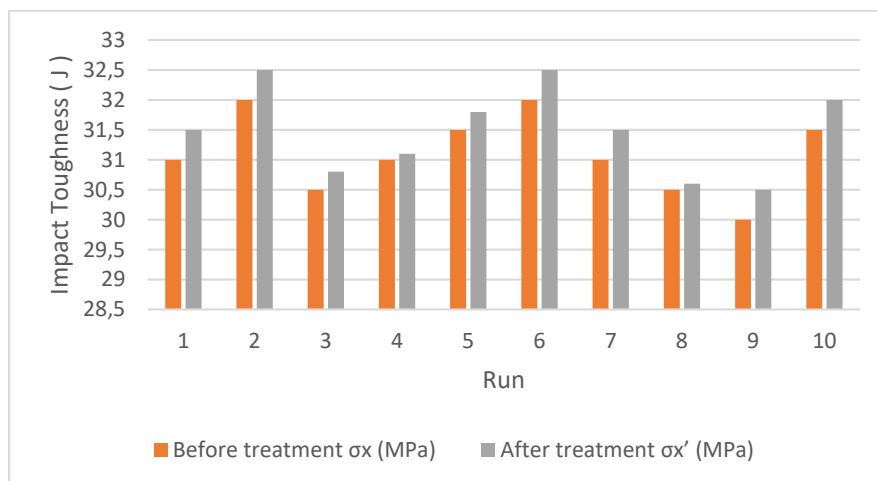


Figure 7 Charpy test Comparison before and after treatment

The data shown in Table 4 provides a complete collection of impact tests that were carried out to evaluate the impact resistance of a material under the influence of pulsed magnetic field treatment. The impact resistance is quantified in joules (J). Every row in the table represents a unique experiment that is characterized by particular settings of frequency, magnetic field strength, and magnetization duration. The material's impact resistance was assessed before to and during exposure to the pulsed magnetic field treatment. The resulting therapy led to the calculation of the % change in impact energy absorption.

Upon doing a more thorough analysis of the findings, a number of discernible patterns and valuable observations become apparent. In the experimental setting, modifications were made to the frequency and magnetic field strength while maintaining a magnetization time of 20 seconds (Experiments 1-8). The observed alterations in impact resistance ranged from 0.32% to 1.61%. Significantly, uniform percentage alterations are found across varying magnetic field strengths throughout these experimental trials.

In addition, the experiments conducted (Experiments 5-8) demonstrate that there is a little increase in impact resistance when magnetization durations are extended, as shown by the matching percentage change figures.

The comprehensive examination of the impact test outcomes yields significant observations on the influence of pulsed magnetic field treatment on the resilience of materials to impacts. A thorough understanding of the interconnections between frequency, magnetic field strength, and magnetization duration is crucial for interpreting the effects of this treatment strategy on the material's impact characteristics.

The findings demonstrate a continuous pattern of marginal improvement in impact toughness after the intervention. The improvement is shown by the gradual increase in impact toughness measurements (expressed in joules) after the intervention, in comparison to the initial measurements before the intervention. Although the percentage increases are often small, they highlight the positive effect of the treatment in improving the material's ability to absorb energy and resist fracture when subjected to rapid impact loads.

The observed differences in impact toughness, both before and after treatment, may be attributed to the combined influence of different frequencies and magnetic field intensities. Elevated impact toughness

values are seen when higher frequencies and magnetic field intensities are applied, indicating a modified material behavior in response to various governing factors of impact.

Our understanding of the dynamic relationship between magnetic fields, dislocation motions, and stress release will be advanced if we develop this notion further and perform more in-depth research into the phenomena of electro-magneto-plasticity. With this insight, future improvements in pulsed magnetic field treatments and their prospective applications in stress reduction and material modification may be more effectively guided.

Conclusion

After evaluation of the experimental results it becomes clear that the data pertaining to hardness and impact resistance before and after the magnetic treatment, are closely linked and decreased in the residual stresses of the materials to the certain parameters combinations. In the analysis of hardness changes, the data indicates a spectrum of patterns over a wide range of categories. There are various shifts in the material's hardness that come about as a consequence of adjusting factors like the frequency, the magnetic field strength, and the magnetization duration. During the trials, the level of residual stress shifted significantly. M-T, there was about a 10% reduction in the typical amount of residual stress. There is a discernible change in the values of the hardness, and this is especially noticeable when certain parameter combinations are used. The data is represented visually in tables and figures, which provides a concrete depiction of these trends and enables researchers to spot patterns, anomalies, and major changes in the behaviour of material hardness.

References

- [1] D. Paulmier, *Surface and Coatings Technology* 76–77 (1995) 583–588.
- [2] P.C. Miller, *Tooling and Production* 55 (12) (1990) 100–103.
- [3] R.F. Hochman, N. Tselesin, V. Drits, *Advanced Materials and Processes* (8) (1988) 36–41.
- [4] O. Batainech, B. Klamechi, B.G. Koepke, *Journal of Materials Processing Technology* 134 (2) (2003) 190–196.
- [5] M.S.C. Bose, *Physica Status Solidi A* 86 (1984) 649–654.
- [6] Y. Fahmy, T. Hare, R. Tooke, H. Conrad, *Scripta Materialia* 38 (9) (1998) 1355–1358.
- [7] S.N. Prasad, P.N. Singh, V. Singh, *Scripta Materialia* 34 (12) (1996) 1857–1860.
- [8] F.D. Snegovskij, V.A. Uvarov, *Trenile I Iznos no. 3* (May–June) (1991) 535–539.
- [9] L. Baotong, Q. Shengru, S. Xiaoyan, *Scripta Materialia* 40 (7) (1999) 767–771.
- [10] B.E. Klamecki, *Journal of Materials Processing Technology* 141 (3) (2003) 385–394.
- [11] F. Tang, A.L. Lu, H.Z. Fang, J.F. Mei, *Materials Science and Engineering A* 248 (1998) 98–100.
- [12] A.L. Lu, F. Tang, X.J. Luo, J.F. Mei, H.Z. Fang, *Journal of Materials Processing Technology* 74 (1998) 259–262.
- [13] F. Tang, A.L. Lu, J.F. Mei, H.Z. Fang, X.J. Luo, *Journal of Materials Processing Technology* 74 (1998) 255–258.
- [14] F. Tang, A.L. Lu, H.Z. Fang, X.J. Luo, *Transaction of the China Welding Institution* 21 (2) (2000) 29–31.
- [15] F. Tang, *Research on Residual Stress Reduction in Steel by Pulsed Magnetic Treatment*, Dissertation of P.H.D. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, 1999.
- [16] S. Wu, A. Lu, H. Zhao, H. Fang, F. Tang, *Materials Science and Engineering A* 328 (2002) 133–136.
- [17] V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik, *Crystallography Reports* 48 (5) (2003) 768–795.

- [18] Z.P. Cai, J.A. Lin, L.A. Zhou, H.Y. Zhao, *Materials Science and Technology* 20 (12) (2004) 1563–1566.
- [19] Z. Cai, J. Lin, H. Zhao, A. Lu, *Materials Science and Engineering A* 398 (1–2) (2005) 344–348.
- [20] Z. Cai, H. Zhao, J. Lin, A. Lu, *Materials Science and Engineering A* 458 (1–2) (2007) 262–267.
- [21] O.A. Troitskii, *Problemy Prochnosti* 9 (1) (1977) 38–46.
- [22] Y.F. Shen, X.N. Guo, K. Zhang, S.L. Li, B.L. Zhou, *Materials Science and Engineering* 16 (3) (1998), 4–7+33.
- [23] B. Tian, *Research of Thermal Fatigue Recover of Hot Work Die Steel Treated by Current pulse*[D], Changchun, Jilin University, 2007.
- [24] Y.J. Zhang, *Effect of electropulsing and annealing treatment on thermal fatigue property of HHD steel weld*[D], Changchun, Jilin University, 2007.
- [25] V.L.A. Silveira, M.F.S. Porto, W.A. Mannheimer, *Scripta Metallurgica* 19 (8) (1985) 945–950.
- [26] A.F. Sprecher, S.L. Mannan, H. Conrad, *Scripta Metallurgica* 17 (6) (1983) 769–772.
- [27] H. Conrad, N. Karam, S. Mannan, *Scripta Metallurgica* 17 (3) (1983) 411.
- [28] H. Conrad, W.D. Cao, X.P. Lu, *Scripta Metallurgica* 23 (5) (1989) 697–702.
- [29] Z.H. Lai, C.X. Ma, H. Conrad, *Scripta Metallurgica* 22 (2) (1988) 235–238.
- [30] Z.S. Xu, Z.H. Lai, Y.X. Chen, *Scripta Metallurgica* 22 (20) (1988) 187–190.
- [31] W.D. Cao, X.P. Lu, A.F. Sprecher, H. Conrad, *Materials Letters* 9 (5–6) (1990) 193–197.
- [32] M.X. Zheng, R.J. Zhang, Y.H. Zhu, H.T. Zhang, G.Y. Tang, *China Mechanical Engineering* 8 (5) (1997) 91–94.
- [33] J. Zhang, *The Application of “Electroplastic Effect” in Wire-Drawing Process and Analysis on its Mechanism* [D], Beijing, Tsinghua University, 2000.
- [34] J.P. Wang, X.C. He, B.Q. Wang, J.D. Guo, *Chinese Journal of Materials Research* 21 (1) (2007) 41–44.
- [35] T.Y. Tan, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, *Journal of the Chinese Ceramic Society* 32 (4) (2004) 416–421.
- [36] K.F. Yao, P.Y. Wang, *Journal of Mechanical Strength* 25 (3) (2003) 340–342.
- [37] Yu.L. Iunin, V.V. Kveder, V.I. Orlov, Yu.A. Osipyan, *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology GADEST 2003: Proceedings of the 10th International Autumn Meeting, 2003*, 433–438.
- [38] S. Wu, H. Zhao, A. Lu, H. Fang, F. Tang, *Journal of Tsinghua University* 42 (2002) 147–150.
- [39] S. Wu, H. Zhao, A. Lu, H. Fang, F. Tang, *Transactions of the China Welding Institution* 23 (2002) 9–11.
- [40] S. Wu, H. Zhao, A. Lu, H. Fang, F. Tang, *Journal of Materials Processing Technology* 132 (2003) 198–202.
- [41] Z. Cai, H. Zhao, J. Lin, A. Lu, *Materials Science and Engineering A* 458 (2007) 262–267.
- [42] O.A. Troitskii, A.G. Rozno, *Journal of Solid State* 12 (1970).
- [43] O.A. Troitskii, *Metal Science and Heat Treatment* 14 (1972) 709–711.
- [44] A.M. Roshchupkin, I.L. Bataronov, *Russian Physics Journal* (1996) 39.
- [45] V.V. Sidorenkov, D.I. Sementsov, Yu.V. Kornev, *Source Soviet Physics* 35 (1990)

**AKDENİZ (TÜRKİYE)'DEN ÖRNEKLENEN *Spicara flexuosum* TÜRÜNÜN SAKKULAR
OTOLİT KÜTLE ASİMETRİSİNİN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF SACCULAR OTOLITH MASS ASYMMETRY IN *Spicara flexuosum*
COLLECTED FROM MEDITERRANEAN SEA (TURKIYE)**

Dr. Semra SAYGIN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Atakum, Samsun, Türkiye.

Dijle AKMERMER

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Atakum, Samsun, Türkiye.

ÖZET

Otolit kütle asimetrisi, balıklarda çevresel stresin sebep olduğu bazı durumların araştırılmasında kullanılmaktadır ve yüksek otolit kütlesi asimetrisi balıkların hayat döngülerinde olumsuz etkilere sebep olabilmektedir. Bu çalışmada, Akdeniz'in Türkiye kıyılarında yayılış gösteren *Spicara flexuosum* Rafinesque, 1810 türünün populasyon geneli, dişi ve erkek bireylere ait sagittal otolitlerin, otolit kütle (x) ve mutlak kütle (|x|) asimetrisinin hesaplanması ve bu değerlerin eşeyler arasında karşılaştırılması amaçlanmıştır. *Spicara flexuosum* bireylerinin (40 dişi, 39 erkek) total boyları ölçülmüş (± 0.1 cm) sakkular otolitleri çiftler halinde çıkarılmıştır. Sağ ve sol otolitlerin ağırlıkları hassas terazi ile tartılmıştır (± 0.0001 g). Otolit kütle asimetrisi ve bu verilerin mutlak değeri alınarak otolit mutlak kütle asimetrisi populasyon geneli, dişi ve erkek bireyler için ayrı ayrı belirlenmiştir. Tüm verilerin tanımlayıcı istatistikleri hesaplanmıştır. Otolit kütle/mutlak kütle asimetrisi ile total boy arasındaki ilişkiler, linear ilişki denklemi kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Populasyon genelinde total boylar 11,3-18,9 cm (ort, ss; $15,7 \pm 1,41$) arasında değişmiştir. Otolit ağırlıkları ise populasyon genelinde 0,0114-0,0272 g arasındadır. Dişi ve erkek bireylerin otolitleri karşılaştırıldığında; sağ otolitler de ($P=0,607$), sol otolitler de ($P=0,450$) ağırlık bakımından eşeyler arasında farklılık göstermemiştir (Mann-Whitney U testi). Otolit kütle asimetrisi balıklarda $-0,2 < x < +0,2$ arasında değişmektedir ve *Spicara flexuosum* türünün sagittal otolit kütle asimetrisi ($\bar{x} \pm ss$) populasyon geneli, dişi ve erkek bireyler için sırası ile $-0,00815 \pm 0,02154$, $-0,01299 \pm 0,02109$, $-0,00319 \pm 0,021123$ 'tür. Otolit mutlak kütle asimetrisi ($|x| \pm ss$) ise populasyon genelinde $0,01894 \pm 0,01295$, dişi bireylerde $0,02028 \pm 0,01399$, erkek bireylerde $0,01757 \pm 0,01181$ 'dir. Otolit kütle/mutlak kütle asimetrisinin balık boyu ile ilişkisi olmadığı belirlenmiştir ($P > 0,05$). Otolit kütle asimetrisi değerleri, türün dişi ve erkek bireyleri arasında istatistiki açıdan farklılık göstermemiştir (independent t testi, $P = 0.052$). Aynı şekilde otolit mutlak kütle asimetrisi dişi ve erkek bireyler arasında benzerdir (Mann Whitney U testi, $P = 0,583$). Otolit kütle asimetrisinin belirlenmesi balıklardaki stres faktörlerinin, çevresel şartların, balık gelişimi üzerindeki etkilerinin ortaya çıkarılmasında etkilidir. *Spicara flexuosum* türünün otolit kütle asimetrisinin daha önceden çalışılmamış olması nedeniyle bu araştırma bu konudaki eksikliğin giderilmesine katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: *Spicara flexuosum*, Sagitta, Otolit Kütle Asimetrisi, Akdeniz, Türkiye

Teşekkür: Bu çalışma TÜBİTAK-2209A (Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı) kapsamında kabul edilen 1919B012302691 nolu projeden türetilmiştir.

ABSTRACT

Otolith mass asymmetry is used to investigate some conditions caused by environmental stress in fish, and high otolith mass asymmetry can cause negative effects on the life cycle of fish. In this study, it was aimed to calculate the otolith mass (x) and absolute mass (|x|) asymmetry of the sagittal otoliths of general, female and male individuals of the population of the species *Spicara flexuosum* Rafinesque, 1810, which is distributed on the Turkish coast of the Mediterranean, and to compare these values between the sexes. Total lengths of *Spicara flexuosum* individuals (40 females, 39 males) were measured

(± 0.1 cm) and their saccular otoliths were removed in pairs. The weights of the right and left otoliths were weighed with a precision balance (± 0.0001 g). By taking the otolith mass asymmetry and the absolute value of these data, the otolith absolute mass asymmetry was determined separately for general population, female and male individuals. Descriptive statistics of all data were calculated. The relationships between otolith mass/absolute mass asymmetry and total length were investigated using the linear relationship equation. Total length in general population varied between 11.3-18.9 cm (mean, sd; 15.7 ± 1.41). Otolith weights are between 0.0114-0.0272 g in the general population. When the otoliths of male and female individuals are compared; neither the right otoliths ($P=0.607$) nor the left otoliths ($P=0.450$) showed any difference in weight between the sexes (Mann-Whitney U test). Otolith mass asymmetry varies between $-0.2 < x < +0.2$ in fish, and the sagittal otolith mass asymmetry ($\bar{x} \pm ss$) of the *Spicara flexuosum* species is -0.00815 ± 0.02154 , -0.01299 ± 0.02109 , -0.00319 ± 0.021123 for the general population, female and male individuals, respectively. Otolith absolute mass asymmetry ($|x| \pm ss$) is 0.01894 ± 0.01295 in the general population, 0.02028 ± 0.01399 in female individuals, and 0.01757 ± 0.01181 in male individuals. It was determined that otolith mass/absolute mass asymmetry had no relationship with fish length ($P > 0.05$). Otolith mass asymmetry values did not differ statistically between male and female individuals of the species (independent t test, $P = 0.052$). Likewise, otolith absolute mass asymmetry is similar between male and female individuals (Mann Whitney U test, $P = 0.583$). Determination of otolith mass asymmetry is effective in revealing the effects of stress factors and environmental conditions on fish development. Since the otolith mass asymmetry of the *Spicara flexuosum* species has not been studied before, this research will contribute to filling this gap.

Keywords: *Spicara flexuosum*, Sagitta, Otolith Mass Asymmetry, Mediterranean, Türkiye.

Acknowledgments: This study was obtained from the project number 1919B012302691, accepted within the scope of TÜBİTAK-2209A (University Students Research Projects Support Program).

GİRİŞ

Otolit morfolojisi, morfometrik karşılaştırmalarda balığın kaba dış morfolojisine göre daha güvenilir bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Balığın bulunduğu ortam şartlarındaki kısa süreli değişikliklere karşı otolitlerin şekli daha kararlılık göstermektedir (Vieira vd., 2014; Mahe vd. 2018). Son yıllarda otolit morfolojisi, genetik ve ekolojik baskıların değerlendirilmesinde bir araç olarak kullanılmaktadır (Labidi vd., 2020). Bu araştırmalar, otolit gelişimi ve büyümesindeki tutarsızlığın, genetik ve ekolojik sorunlardan etkilendiğini ortaya çıkarmıştır (Vignon ve Morat, 2010; Hüseyin vd., 2016; Fashandi vd., 2019;). Asimetri, bir organizmanın bilateral bir karakterinin sol ve sağ tarafları arasında farklı gelişimi olarak bilinmektedir. Balıklar, ekolojik faktörlerden etkilenmektedir ve farklı ekolojik etkilerin bilateral karakterler üzerindeki sonuçlarının araştırılması için uygun bir organizma grubudur (Lychakov vd., 2006). Otolitlerdeki anormallikler, otolitlerin asimetric özelliklerine farklı şekillerde katkıda bulunmaktadır (Yedier ve Bostancı, 2020; Yedier vd., 2022; 2023). Balığın yaşadığı ortam şartlarının sağlıklı olması durumunda sakkular, utrikular ve lagenar otolit çiftlerinin gelişimi morfolojik olarak simetrik (Panfili vd., 2002). Bazı durumlarda ise türün bireyleri arasında otolit ağırlıkları bakımından farklılıklar bulunmaktadır. Ağırlık asimetrisindeki bu değişkenlik, genetik veya ekolojik etkiler gibi çeşitli baskı türlerini tetiklediği ve balıklarda büyüme bozukluklarını ortaya çıkardığı varsayılmaktadır (Grønkaer ve Sand, 2003). Balıklar üzerindeki çeşitli çevresel etkilerin belirlenmesinde otolit kütle asimetrisi biyolojik indikatör olarak kullanılmaktadır (Jawad vd., 2023). Matematiksel modelleme, balığın akustik fonksiyonlarının (duyarlılık, temporal işlem, ses lokalizasyonu) otolit kütle asimetrisi tarafından değiştirilebileceğini göstermektedir, bunun esas nedeni sağ ve sol otolit hareketlerinin birbirinden uyumsuz olmasıdır (Lychakov ve Rebane, 2005). Bu durum, otolit kütle asimetrisinin vestibüler ve işitsel fonksiyonları üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilir (Lychakov vd., 2006). Deniz balıkları (Jawad, 2013; Bouriga vd., 2021; Reis vd., 2023; Özpiçak ve Saygın, 2023; Yedier vd., 2023) ve tatlı su balıklarında (Kontaş vd., 2019; Kurucu vd., 2019; Yedier vd., 2022) otolit asimetrisinin çalışıldığı araştırmalar mevcuttur.

Bu çalışmada, Türkiye denizlerinden biri olan Akdeniz’de yayılış gösteren *Spicara flexuosum* türünün otolit kütle/mutlak kütle asimetrisinin incelenmesi, eşeyler arasında farklılıkların/benzerliklerin ortaya çıkarılması ve bu değerlerin balık boyu ile ilişkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Ticari öneme sahip

olan *Spicara* cinsine ait türlerin otolit özellikleri ile ilgili çalışmalar mevcut olsa da (Saygılı vd., 2016; Cengiz vd., 2021; Dalgıç vd., 2021) *Spicara flexuosum* türünün otolit özellikleri veya otolit kütle asimetrisinin araştırıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Araştırma sonuçları literatüre bu konuda katkı sağlayacaktır.

YÖNTEM

Spicara flexuosum Rafinesque, 1810 literatürde daha önce *Spicara flexuosa* olarak bilinmekteydi, Şalcıoğlu vd. (2021) tarafından genetik analizler ile tanımlanmış ve FishBase'de *S. flexuosum* olarak yeniden isimlendirilmiştir (Froese ve Pauly, 2023). *Spicara flexuosum* doğu Atlantik, Akdeniz ve Karadeniz'de dağılım göstermektedir (Tortonese,1986; Golani vd.,2006; Froese ve Pauly, 2023).

Bu çalışmadaki balık örnekleri, Akdeniz (Türkiye)'de 2023 yılı içerisinde ticari avcılık gerçekleştiren balıkçılardan temin edilmiştir. Balıklar, buzlu saklama kapları içerisinde soğuk zincir ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi İhtiyoloji Araştırma Laboratuvarı'na getirilmiş ve taze balık örnekleri dondurucuya aktarılmadan, üzerindeki kirletici maddeler ve yabancı maddeler uzaklaştırılarak, incelemeye alınmıştır. Total boylar ölçülmüş (± 0.1 cm), sagittal otolitler sağ ve sol ayrımları yapılarak hassas bir şekilde çıkarılmıştır. Distile su yardımıyla temizlenen otolitler oda sıcaklığında kurutulmuş ependorflara alınmıştır. *Spicara flexuosum* türüne ait 79 birey (40 dişi, 39 erkek) değerlendirilmiştir. Her bir bireyin gonadlarının makroskobik olarak incelenmesiyle eşeyleri tayin edilmiştir. Her bir otolit Precisa marka hassas terazi yardımıyla tartılmış (± 0.0001 g), veriler kataloglara kaydedilmiştir. Otolit kütle asimetrisinin hesaplanmasında $X = (M_R - M_L) / M$ formülü kullanılmıştır. Formülde X, otolit kütle asimetrisini, M_R sağ otolit kütle, M_L sol otolit kütle, M ise sağ ve sol otolit çiftlerinin kütlelerinin aritmetik ortalamasını ifade etmektedir. $M_R = M_L$ olması, sağ ve sol otolitler arasında asimetrisinin olmadığı anlamına gelmektedir. Sağ veya sol otolitlerden birinin olmaması durumunda bu değer, -2 ile +2 arasındadır. Kütle asimetrisi değerinin mutlak değeri alınarak otolit mutlak kütle asimetrisi ($|x|$), hesaplanmıştır (Lychakov vd. 2006). Balık boyu ile otolit kütle asimetrisi arasındaki ilişkinin belirlenmesinde linear regresyon denklemi kullanılmıştır (Lychakov vd., 2008).

Balık boyu ve otolitlerin ağırlık değerlerine normalite testi uygulanarak verilerin normal dağılıp dağılmadığı test edilmiştir. Dişi ve erkek bireylerin sağ ve sol otolitleri arasında ağırlık bakımından farklılığın test edilmesinde non-parametrik test olan Mann Whitney U testi uygulanmıştır. Otolit kütle asimetrisi değerleri normal dağılım gösterdiği için dişi ve erkek bireyler arasındaki karşılaştırmada parametrik test olan independent t testi, otolit mutlak kütle asimetrisinin dişi ve erkek bireyler arasındaki karşılaştırılmasında ise non-parametrik test olan Mann Whitney U testi uygulanmıştır. Analizlerde SPSS ve Excel paket programları kullanılmıştır.

BULGULAR

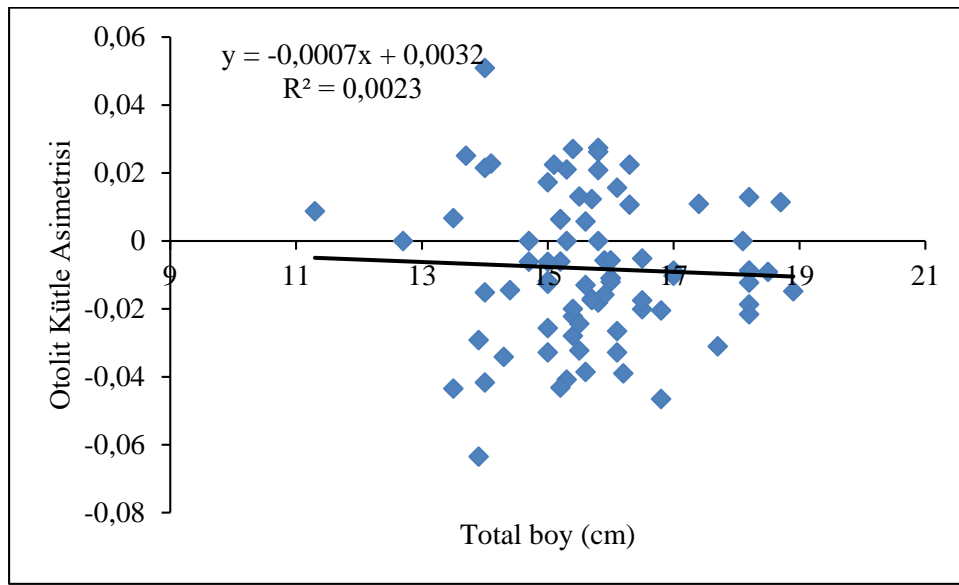
Akdeniz'den örneklenen *Spicara flexuosum* bireylerinin total boyları populasyon genelinde 11,3-18,9 cm, dişi bireylerde 11,3-18,7 cm, erkek bireylerde 12,7-18,9 cm arasında değişmiştir. Populasyon geneli, dişi ve erkek bireylerin total boy, sağ ve sol otolit ağırlıklarının tanımlayıcı istatistikleri Çizelge 1'de sunulmuştur. Dişi ve erkek bireyler total boy bakımından istatistiki olarak birbirlerinden farklı değildir (Independent t testi, $P=0,968$). Dişi ve erkek bireylerin sağ otolit ağırlıkları (Mann Whitney U testi, $P=0.607$), dişi ve erkek bireylerin sol otolit ağırlıkları (Mann Whitney U testi, $P=0.450$) arasında fark yoktur.

Çizelge 1: *Spicara flexuosum* örneklerinin total boy ve otolit ağırlıklarının tanımlayıcı istatistikleri (Min: minimum, maks:maksimum, ort: ortalama, ss: standart sapma)

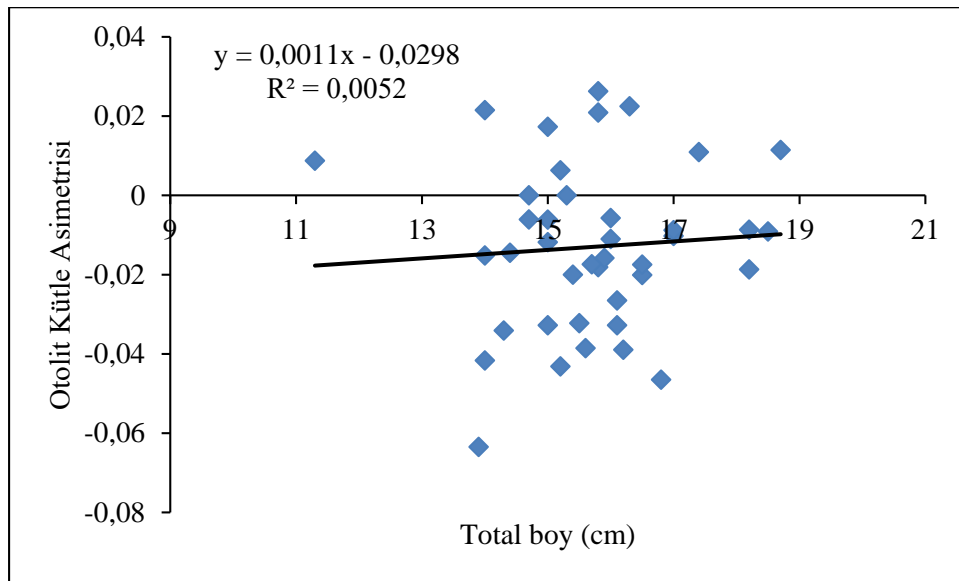
	Total Boy		Sağ Otolit		Sol Otolit	
	Min-Maks	Ort \pm ss	Min-Maks	Ort \pm ss	Min-Maks	Ort \pm ss
Genel	11,3-18,9	15,7 \pm 1,41	0,0115-0,0268	0,0174 \pm 0,003	0,0114-0,0272	0,0176 \pm 0,003
Dişi	11,3-18,7	15,7 \pm 1,42	0,0115-0,0264	0,0175 \pm 0,003	0,0114-0,0261	0,0178 \pm 0,003
Erkek	12,7-18,9	15,7 \pm 1,42	0,0117-0,0268	0,0174 \pm 0,003	0,0117-0,0272	0,0174 \pm 0,003

Akdeniz'den örneklenen *Spicara flexuosum* bireylerinin otolit kütle asimetrisi populasyon genelinde, dişi ve erkek bireylerde sırası ile $-0,06349 \leq x \leq 0,05091$ (ort \pm ss, $-0,00815 \pm 0,02154$), $-0,06349 \leq x \leq 0,02625$ (ort \pm ss, $-0,01299 \pm 0,02109$), $-0,04348 \leq x \leq 0,05091$ (ort \pm ss, $-0,00319 \pm 0,02112$) arasındadır. Otolit mutlak kütle asimetrisi ise populasyon genelinde; $0,00000 \leq |x| \leq 0,06349$ (ort \pm ss, $0,01894 \pm 0,01295$), dişilerde $0,00000 \leq |x| \leq 0,06349$ (ort \pm ss, $0,06349 \pm 0,02028$), erkeklerde $0,00000 \leq |x| \leq 0,05091$ (ort \pm ss, $0,01757 \pm 0,01181$) olarak hesaplanmıştır. Otolit kütle asimetrisi bakımından dişi ve erkek bireyler arasındaki fark anlamlı değildir (Independent t testi, $P=0,52$). Aynı şekilde otolit mutlak kütle asimetrisi de dişi ve erkek bireyler arasında istatistiki olarak benzerdir (Mann-Whitney U testi, $P=0,583$).

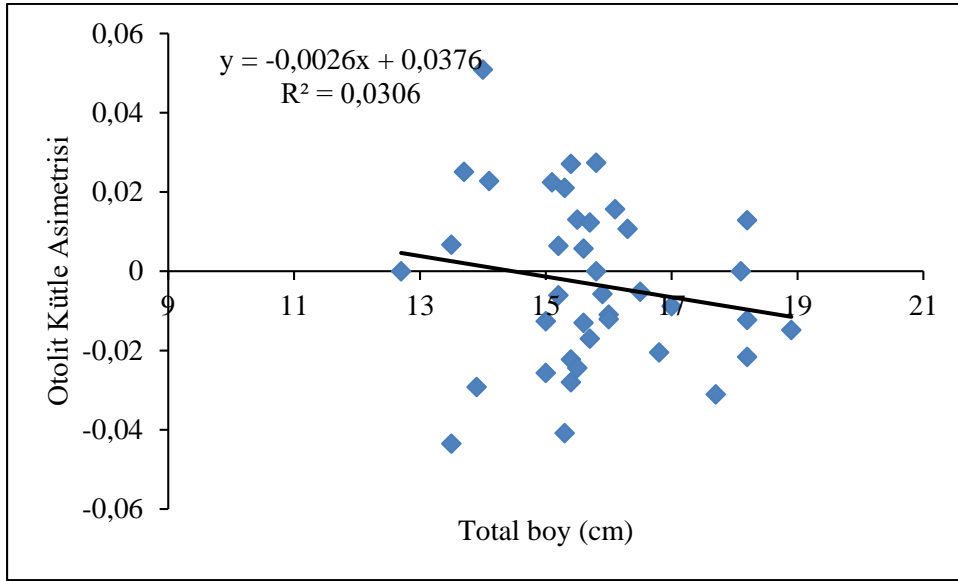
Balık boyu-otolit kütle asimetrisi (Şekil 1-3), balık boyu-otolit mutlak kütle asimetrisi (Şekil 4-6) arasındaki doğrusal ilişki denklemleri incelendiğinde populasyon genelinde de, dişi ve erkek bireylerde de balık boyu ile otolit kütle asimetrisi ($0,0023 \leq R^2 \leq 0,0306$, $P>0,05$), balık boyu ile otolit mutlak kütle asimetrisi ($0,0251 \leq r^2 \leq 0,0635$, $P>0,05$), arasında ilişki olmadığı belirlenmiştir.



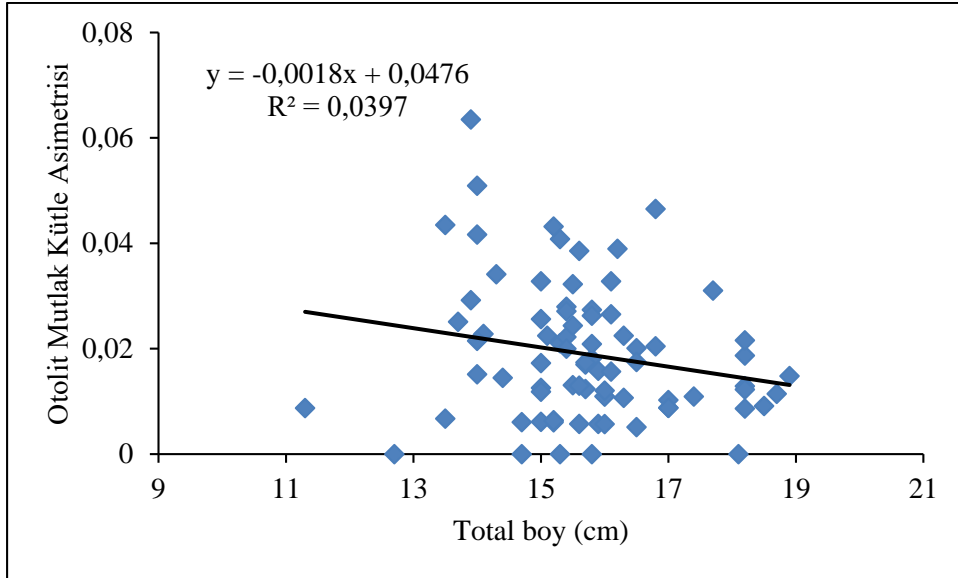
Şekil 1. *Spicara flexuosum* bireyleri balık boyu-otolit kütle asimetrisi arasındaki ilişki (populasyon geneli)



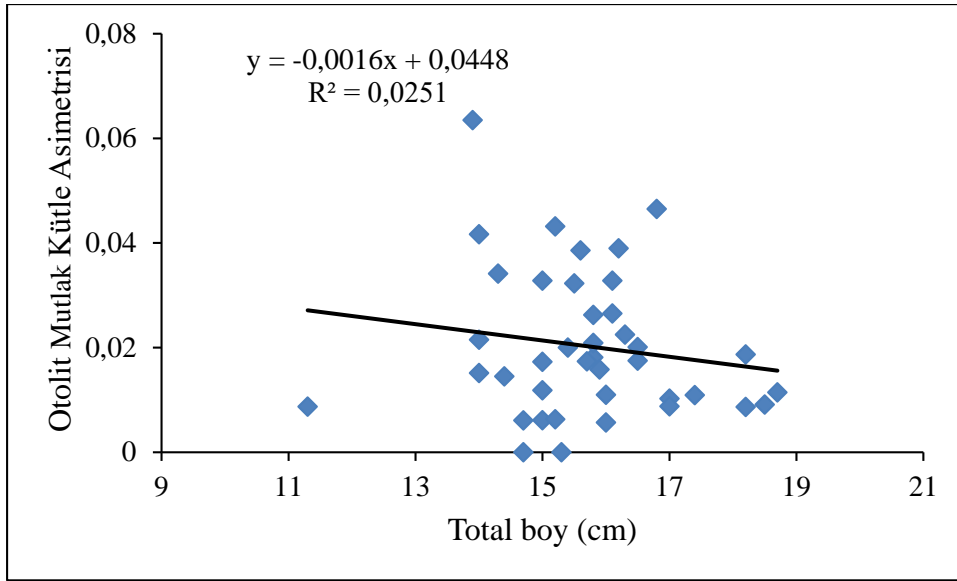
Şekil 2. *Spicara flexuosum* bireyleri balık boyu-otolit kütle asimetrisi arasındaki ilişki (dişi bireyler)



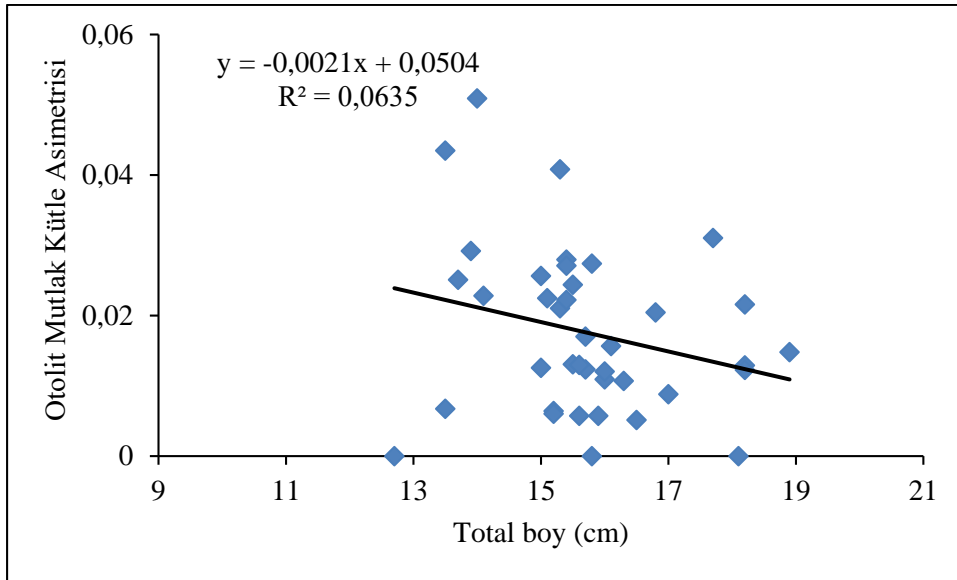
Şekil 3. *Spicara flexuosum* bireyleri balık boyu-otolit kütle asimetrisi arasındaki ilişki (erkek bireyler)



Şekil 4. *Spicara flexuosum* bireyleri balık boyu-otolit mutlak kütle asimetrisi arasındaki ilişki (populasyon geneli)



Şekil 4. *Spicara flexuosum* bireyleri balık boyu-otolit mutlak kütle asimetrisi arasındaki ilişki (dişi bireyler)



Şekil 4. *Spicara flexuosum* bireyleri balık boyu-otolit mutlak kütle asimetrisi arasındaki ilişki (erkek bireyler)

TARTIŞMA VE SONUÇ

Sakkular otolitler, balıkların işitme ve dengesinde, balık yaşam özelliklerinin kaydedilmesinde rol oynamaktadır (Popper ve Combs, 1980). Kalsifiye yapıya sahip olan otolitler, biyotik ve abiyotik faktörlerden etkilenmektedir (Cardinale vd., 2004; Capoccioni vd., 2011). Otolit morfolojisinin belirlenmesinde balığın bulunduğu fizyolojik safha, yaşadığı ortam şartları, biyotik ve abiyotik faktörler önemlidir (Grønkvær, 2016; Izzo vd. 2018). Otolit kütle asimetrisi, farklı su habitatlarındaki durumu test etmek için bir biyogösterge olarak kullanılmaktadır. Ayrıca otolit kütle asimetrisinin artması veya azalması balığın yaşamı için gerekli olan diğer faktörleri özellikle işitme ve denge duyusunu olumsuz yönde etkileyebilir (Grønkvær, 2016). *Spicara* cinsi ile ilgili yapılan morfoloji çalışmalarının çoğunluğu kaba dış morfometri ve genetik özellikleri ile ilgilidir (Imsiridou vd., 2011; Minos vd., 2013; Bektaş vd., 2018; Şalcıoğlu vd., 2021). Bu cinsin otolitlerin morfometrik özellikleri ile ilgili çalışmalar sınırlı olmakla beraber (Saygılı vd., 2016), otolit kütle asimetrisi ile ilgili araştırmaya rastlanılmamıştır. *Spicara flexuosum* türünün ülkemiz denizlerinde, morfolojik özellikleri (Minos vd., 2013; Şalcıoğlu,

2023), genetik özellikleri (Turan, 2011; Bektaş vd., 2018; Şalcıoğlu vd., 2021) ve biyolojik özellikleri (Dalgıç vd., 2021) araştırılmıştır.

Akdeniz'in Türkiye kıyılarından elde edilen *Spicara flexuosum* türünün otolit kütle asimetrisi değeri populasyon genelinde -0,06349 ile +0,05091, dişi bireylerde 0,06349 ile 0,02625, erkek bireylerde -0,04348 ≤ x ≤ 0,05091 arasındadır. Denizlerde ve tatlısu ortamlarında yaşayan bentik ve pelajik balıkların otolit kütle asimetrisi çalışmaları göstermiştir ki bu değer -0,2 < x < +0,2 arasında değişmektedir (Lychakov, 1992; Takabayashi ve Ohmura-Iwasaki, 2003; Jawad ve Sadighzadeh, 2013; Özpiçak ve Saygın, 2023). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar da belirlenen değer aralığı ile uyum göstermektedir. Ülkemiz denizlerinde farklı balık türleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen otolit kütle asimetrisi incelendiğinde; bu değeri, Yedier vd. (2018a), Akdeniz'den örnekledikleri *Solea solea* türünde -0,25483 ve +0,41220, Özpiçak ve Saygın (2023), Akdeniz, Marmara ve Ege Denizleri'ndeki *Sardina pilchardus* türünde -0,20161 ≤ x ≤ +0,10081, Saygın ve Özpiçak (2023) Akdeniz, Karadeniz ve Ege Denizleri'nden örnekledikleri *Mullus barbatus* türünde -0,17391 ≤ x ≤ 0,25000 arasında belirlemiştir. Türkiye denizlerinde, Orta Karadeniz Bölgesi'ndeki *Merlangius merlangus* (Kontaş vd., 2018), *Trachurus mediterraneus* (Yedier vd., 2018b) otolitlerinin dalgalı asimetrisi araştırılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra Yedier vd (2022) ülkemizde iç su ekosistemlerinden lotik ve lentik sistemlerden örnekledikleri *Alburnus* cinslerinde otolitlerin dalgalı asimetri düzeylerini, Kontaş vd. (2019), Aşağı Melet Irmağı (Ordu, Türkiye)'nda yaşayan *Barbus tauricus*, Kurucu vd. (2019), aynı ırmaktaki *Capoeta banarescui* türlerinin otolit kütle asimetrisini incelemiştir. Türkiye deniz ve iç su ekosistemlerinde balık otolitlerinin kütle asimetrisi çalışmaları son yıllarda başlamış olmakla beraber çok sayıda araştırılmayı bekleyen balık türleri mevcuttur.

Akdeniz'den örneklenen *Spicara flexuosum* türünün balık boyu-otolit kütle asimetrisi ve balık boyu-otolit mutlak kütle asimetrisi arasındaki ilişki populasyon geneli, dişi ve erkek bireyler için araştırılmıştır. Elde edilen ilişki denklemleri populasyon genelinde $y = -0,0007x + 0,0032$, dişi bireylerde $y = 0,0011x - 0,0298$ ve erkek bireylerde $y = -0,0026x + 0,0376$ şeklindedir. Otolit kütle asimetrisi de otolit mutlak kütle asimetrisi de balık boyu ile ilişkili değildir ($P > 0,05$). Literatürde birçok otolit kütle asimetrisi ile balık boyu arasındaki ilişkiyi inceleyen ve benzer sonuçlar elde eden çok sayıda çalışma mevcuttur (Jawad vd., 2012; Mille vd. 2015; Özpiçak ve Saygın, 2023; Saygın ve Özpiçak, 2023). Balık boyu ile otolit kütle farkı arasındaki ilişki karmaşık bir ilişki olarak değerlendirilmiştir, literatürde olduğu gibi mevcut çalışmada da balık boyu ile otolit kütle farkı arasında herhangi bir ilişki bulunamamıştır.

Otolit kütle asimetrisi balığın bulunduğu ortam şartlarının elverişlilik durumunu kontrol etmek için kullanılan ucuz bir tekniktir. Türlerin devamlılığının sağlanabilmesinde türler üzerinde baskı oluşturan çevresel parametrelerin belirlenmesi önem arz etmektedir. Çevresel stresin neden olduğu asimetri, balık türleri üzerinde gelişimsel bozukluklar gibi doğrudan veya dolaylı etkilere sahip olmakla birlikte, kısa veya uzun vadede sorunlara da neden olabilmektedir. Bu sebeple balık populasyonları düzenli aralıklarla kontrol edilmeli ve asimetrideki artış veya azalma izlenmelidir (Yedier vd., 2022). Bu araştırmanın, ticari öneme sahip türlerden biri olan *Spicara flexuosum* ile ilgili farklı habitatlarda gerçekleştirilecek otolit kütle asimetrisi araştırmalarına katkı sağlaması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

Bektas, Y., Aksu, I., Kalayci, G., Irmak, E., Engin, S., & Turan, D. (2018). Genetic differentiation of three *Spicara* (Pisces: Centranchthidae) species, *S. maena*, *S. flexuosa* and *S. smaris*: and intraspecific substructure of *S. flexuosa* in Turkish coastal waters. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 18(2), 301-311.

Bouriga, N., Mejri, M., Dekhil, M., Bejaoui, S., Quignard, J. P., & Trabelsi, M. (2021). Investigating otolith mass asymmetry in six benthic and pelagic fish species (Actinopterygii) from the Gulf of Tunis. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 51(2), 193-197.

Capoccioni, F., Costa, C., Aguzzi, J., Menesatti, P., Lombarte, A., & Ciccotti, E. (2011). Ontogenetic and environmental effects on otolith shape variability in three Mediterranean European eel (*Anguilla anguilla*, L.) local stocks. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 397(1), 1-7.

Cardinale, M., Doering-Arjes, P., Kastowsky, M., & Mosegaard, H. (2004). Effects of sex, stock, and environment on the shape of known-age Atlantic cod (*Gadus morhua*) otoliths. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 61(2), 158-167.

Cengiz, Ö., & Paruğ, Ş. (2021). Growth Parameters of Blotched Picarel (*Spicara maena* Linnaeus, 1758) From Saros Bay (Northern Aegean Sea, Turkey). *Acta Nat Sci*, 2(1), 40-48.

Dalgıç, G., Ergün, İ. O., Hatice, O. N. A. Y., & Ceylan, Y. (2021). Determination of some biological characteristics and population parameters of the blotched picarel (*Spicara flexuosa* Rafinesque, 1810) distributed in the Eastern Black Sea (Rize-Hopa). *Marine Science and Technology Bulletin*, 10(2), 142-153.

Fashandi, A., Valinassab, T., Kaymaram, F., & Fatemi, S.M.R. (2019). Morphometric parameters of the sagitta otolith among four carangids species in the Persian Gulf. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 18, 547-561.

Froese, R., & Pauly, D. (Eds.). (2023). FishBase. World Wide Web electronic publication. Erişim tarihi, 10 Mayıs, 2023, erişim adresi: <https://www.fishbase.se/summary/Spicara-flexuosum.html>.

Golani, D., Öztürk, B., & Başusta, N. (2006). Centracanthidae. In D. Golani, B. Öztürk, & N. Başusta (Eds.), *Fishes of the eastern Mediterranean* (pp. 168-169). *Turkish Marine Research Foundation*.

Grønkvær, P. (2016). Otoliths as individual indicators: a reappraisal of the link between fish physiology and otolith characteristics. *Marine and Freshwater Research*, 67(7), 881-888.

Grønkvær, P., & Sand, M. K. (2003). Fluctuating asymmetry and nutritional condition of Baltic cod (*Gadus morhua*) larvae. *Marine Biology*, 143, 191-197.

Hüssy, K., Mosegaard, H., Albertsen, C. M., Nielsen, E. E., Hemmer-Hansen, J., & Eero, M. (2016). Using Baltic Sea cod as a case study, evaluating otolith shape as a tool for stock discrimination in marine fishes. *Fisheries Research*, 174, 210-218.

Imsiridou, A., Minos, G., Gakopoulou, A., Katsares, V., Karidas, T., & Katselis, G. (2011). Discrimination of two picarel species *Spicara flexuosa* and *Spicara maena* (Pisces: Centracanthidae) based on mitochondrial DNA sequences. *Journal of Fish Biology*, 78(1), 373-377.

Izzo C, Reis-Santos P, Gillanders BM (2018). Otolith chemistry does not just reflect environmental conditions: A meta-analytic evaluation. *Fish and Fisheries* 19(3): 441-454. <https://doi.org/10.1111/faf.12264>

Jawad, L. A., Al-Mamry, J. M., Al-Mamary, D., & Al-Hasani, L. (2012). Study on the otolith mass asymmetry in *Lutjanus bengalensis* (Family: Lutjanidae) collected from Muscat City on the Sea of Oman. *Journal of Fisheries Sciences. com*, 6(1), 74.

Jawad, L. (2013). Otolith mass asymmetry in *Carangoides caeruleopinnatus* (Rüppell, 1830)(family: Carangidae) collected from the sea of Oman. *Croatian Journal of Fisheries: Ribarstvo*, 71(1), 37-41.

Jawad, L. A., & Sadighzadeh, Z. (2013). Otolith mass asymmetry in the mugilid fish, *Liza klunzingeri* (Day, 1888) collected from Persian Gulf near Bandar Abbas. In *Anales de Biología* (No. 35, pp. 105-107). Servicio de Publicaciones de la Universidad de Murcia.

Jawad, L., Qasim, A., Farrag, M., Osman, A., Samy-Kamal, M., Mehanna, S., & Abdel-Maksoud, Y. (2023). Investigation of otolith asymmetry in *Mulloidichthys flavolineatus* and *Parupeneus forsskali* (Perciformes: Mullidae) from Egypt's Hurgada fishing harbour on the Red Sea.

Kontas, S., Bostancı, D., & Polat, N. (2019). Aşağı Melet Irmağı (Ordu, Türkiye)'nda Yaşayan *Barbus tauricus* Kessler, 1877 Otolit Kütle Asimetrisinin Belirlenmesi. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, 5(3), 197-203.

Kontaş, S., Bostancı, D., Yedier, S., Kurucu, G., & Polat, N. (2018). Investigation of fluctuating asymmetry in the four otolith characters of *Merlangius merlangus* collected from Middle Black Sea. *Turkish Journal of Maritime and Marine Sciences*, 4(2), 128-138.

Kurucu, G., Bostancı, D., & Polat, N. (2019). Aşağı Melet Irmağı (Ordu, Türkiye)'nda yaşayan *Capoeta banarescui*'nin otolit kütle asimetrisinin belirlenmesi. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 4(2), 151-155.

Labidi, M. B., Mejri, M., Shahin, A. A., Quignard, J. P., Trabelsi, M., & Faleh, A. B. (2020). Otolith fluctuating asymmetry in *Boops boops* (Actinopterygii, Sparidae) from two marine stations (Bizerte and Keli-bia) in Tunisian waters. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 100(7), 1135-1146.

Lychakov, D. V. (1992). Morphometric studies of fish otoliths in relation to vestibular function. *Zh. Evol. Biokhim. Fiziol.*, 28, 531-539.

Lychakov, D. V. & Rebane, Y. T. 2005. Fish otolith mass asymmetry: morphometry and influence on acoustic functionality. *Hearing Research*, 201: 55-69.

Lychakov, D. V., Rebane, Y. T., Lombarte, A., Fuiman, L. A., & Takabayashi, A. (2006). Fish otolith asymmetry: morphometry and modeling. *Hearing Research*, 219(1-2), 1-11.

Lychakov, D. V., Rebane, Y. T., Lombarte, A., Demestre, M., & Fuiman, L. A. (2008). Saccular otolith mass asymmetry in adult flatfishes. *Journal of Fish Biology*, 72(10), 2579-2594.

Mahe, K., Ider, D., Massaro, A., Hamed, O., Jurado-Ruzafa, A., Gonçalves, P., Anastasopoulou, A., Jadaud, A., Mytilineou, C., Elleboode, R. Ramdane, Z., Bacha, M., Amara, R., de Pontual, H., & Ernande, B. (2018). Directional bilateral asymmetry in otolith morphology may affect fish stock discrimination based on otolith shape analysis. *ICES Journal of Marine Science* 76(1): 232–243.

Mille, T., Mahe, K., Villanueva, M. C., De Pontual, H., & Ernande, B. (2015). Sagittal otolith morphogenesis asymmetry in marine fishes. *Journal of Fish Biology*, 87(3), 646-663.

Minos, G., Imsiridou, A., & Katselis, G. (2013). Use of morphological differences for the identification of two picarel species *Spicara flexuosa* and *Spicara maena* (Pisces: Centranchidae). *Mediterranean Marine Science*, 26-31.

Özpiçak, M., & Saygın, S. (2023). Investigation of otolith mass asymmetry in three stocks of European sardine, *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) from Türkiye. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40(3), 195-200.

Panfili, J., De Pontual, H., Troadec, H., & Wright, P. J. (2002). Manual of fish Sclerochronology. Brest: Ifremer-IRD coedition.

Popper, A. N., & Coombs, S. (1980). Auditory mechanisms in teleost fishes: significant variations in both hearing capabilities and auditory structures are found among species of bony fishes. *American Scientist*, 68(4), 429-440.

Reis, İ., Ateş, C., & Jawad, L. (2023). The asymmetry in the sagitta of four mugilid species obtained from Köyceğiz Lagoon, Aegean Sea, Türkiye. *Journal of Fish Biology*.

Saygılı, B., İşmen, A., & İhsanoğlu, M. A. (2016). Differences in the otolith shape between The Marmara and Northern Aegean Sea Stocks of Blotched Picarel (*Spicara maena* Linnaeus, 1758). *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, 22(2), 137-148.

Saygın, S. & Özpiçak, M. (2023). Türkiye Denizleri'nde (Ege, Karadeniz ve Akdeniz) yayılış gösteren barbunya balığının (*Mullus barbatus*, Linnaeus, 1758) otolit kütle asimetrisi. Ege 8th International Conference On Applied Sciences June 2-4, 2023 Izmir. Ss. 506-516

Şalcıoğlu, A. 2023. Morphometric variation of *Spicara flexuosum* Rafinesque, 1810 (Teleostei: Sparidae) inhabiting the Sea of Marmara, the Aegean and the Mediterranean Coast of Türkiye. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 52(1), 41-51.

Şalcıoğlu, A., Gubili, C., Krey, G., Sakinan, S., & Bilgin, R. (2021). Molecular characterization and phylogeography of Mediterranean picarels (*Spicara flexuosa*, *S. maena* and *S. smaris*) along the coasts of Turkey and the Eastern Mediterranean. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101836.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

- Takabayashi, A. & Ohmura-Iwasaki, T. (2003). Functional asymmetry estimated by measurements of otolith in fish. *Biological Sciences in Space*, 17: 293-297.
- Tortonese, E. (1986). Centranchidae. In: Whitehead P.J.P, Bauchot M.L., Hureau J.C., Nielsen J. Tortonese E. (Eds.), *Fishes of the North-eastern Atlantic and Mediterranean* Paris:UNESCO. II, 908-911.
- Turan, C. (2011). The systematic status of the Mediterranean *Spicara* species (Centranchidae) inferred from mitochondrial 16S rDNA sequence and morphological data. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 17(1), 4-21.
- Vieira, A. R., Neves, A., Sequeira, V., Paiva, R. B., & Gordo, L. S. (2014). Otolith shape analysis as a tool for stock discrimination of forkbeard (*Phycis phycis*) in the Northeast Atlantic. *Hydrobiologia*, 728, 103-110.
- Vignon, M., & Morat, F. (2010). Environmental and genetic determinant of otolith shape revealed by a non-indigenous tropical fish. *Marine Ecology Progress Series*, 411, 231-241.
- Yedier, S., & Bostancı, D. (2020). Aberrant otoliths in four marine fishes from the Aegean Sea, Black Sea, and sea of Marmara (Turkey). *Regional Studies in Marine Science*, 34 (101011), 1-7.
- Yedier, S., Bostancı, D., Konaş, S., Kurucu, G., & Polat, N. (2018a). Comparison of otolith mass asymmetry in two different *Solea solea* populations in Mediterranean Sea. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(1), 125-133.
- Yedier, S., Bostancı, D., Konaş, S., Kurucu, G., & Polat, N. (2018b). Fluctuating asymmetry in otolith dimensions of *Trachurus mediterraneus* collected from the Middle Black Sea. *Acta Biologica Turcica*, 31(4), 152-159.
- Yedier, S., Konaş, S., & Bostancı, D. (2022). Assessing of fluctuating asymmetry in otolith of the *Alburnus* spp. from Anatolian lotic and lentic systems. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(1), 32-38.
- Yedier, S., Bostancı, D., & Türker, D. (2023). Morphological and morphometric features of the abnormal and normal saccular otoliths in flatfishes. *The Anatomical Record*, 306(3), 672-687.

**SEÇİLEN ÜÇ FARKLI NANOPARTİKÜL İLE REAKTİF ORANGE 16 BOYAR
MADDESİNİN GİDERİM KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**
**INVESTIGATION OF THE REMOVAL KINETICS OF REACTIVE ORANGE 16
DYESTUFF WITH SELECTED THREE DIFFERENT NANOPARTICLES**

Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye.

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8217-2281>

ÖZET

Günümüzde pek çok araştırmacı adsorbent olarak nanopartiküllerin kullanımını araştırmaktadır. Bu çalışmada ZnO, TiO₂ ve manyetik Fe₃O₄ nanopartiküller ile Reaktif Orange 16 (RO 16) azo boyasının adsorpsiyonla giderimi kinetik açıdan izlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda verilerin ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca denge sonunda 7,5 g/L adsorbent dozajı ve 25 mg/L RO 16 boya konsantrasyonunda Fe₃O₄, ZnO ve TiO₂ nanopartiküller ile sırasıyla %82, %71,5 ve %40 giderim verimleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, azo boya, adsorpsiyon, kinetik.

ABSTRACT

Nowadays, many researchers are investigating the use of nanoparticles as adsorbents. In this study, the adsorption removal of Reactive Orange 16 (RO 16) azo dye with nanoparticles such as ZnO, TiO₂, and magnetic Fe₃O₄ was monitored kinetically. As a result of kinetic studies, it was determined that the data were consistent with the pseudo-second-order reaction kinetics model. In addition, 82%, 71.5%, and 40% removal efficiencies were obtained with Fe₃O₄, ZnO, and TiO₂ nanoparticles at 7.5 g/L adsorbent dosage and 25 mg/L RO 16 dye concentration, respectively.


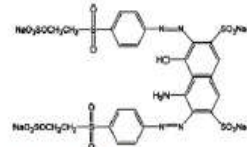
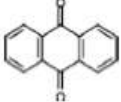
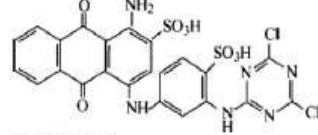
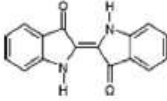
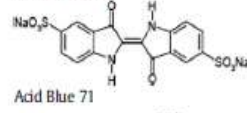

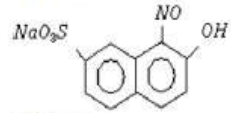

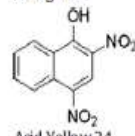
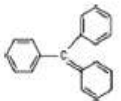

Keywords: Nanoparticle, azo dye, adsorption, kinetics.

GİRİŞ

Nüfus artışı beraberinde her zaman endüstriyel gelişmeyi de getirmiştir. Artan nüfusun tüketim ihtiyaçlarını karşılamak için endüstriyel faaliyetler sürekli olarak artmış bu da akabinde çevresel kirlilikleri doğurmuştur. Bu endüstrilerden biri de insanların en temel ihtiyaçlarından birinin üretiminin yapıldığı tekstil endüstrisidir. Tekstil endüstrisi su, enerji, kimyasallar ve hammadde tüketiminin en fazla olduğu endüstrilerden biridir. Buradan çıkan atıksular önemli miktarda renk ve organik madde içerir (Şentürk & Yıldız, 2020).

Ticari boyalar yapısı, rengi ve uygulama metotları gibi farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Fakat kimyasal yapı sisteminden ve renk terminolojisinin kompleksliğinden dolayı, uygulamaya dayanan sınıflandırma daha çok tercih edilir. Boyaların kimyasal yapıya dayalı sınıflandırması Tablo 1’de verilmiştir. Bunların dışında boyalar katyonik (bazik boyalar), anyonik (direkt, asit ve reaktif boyalar) ve noniyonik (dispers boyalar) olarak sınıflandırılır (Yagub vd., 2014).

Tablo 1. Kimyasal yapısına göre boyaların sınıflandırılması (Ali, 2010).

Class	Chromospheres	Example
Azo dyes		 Reactive Black 5
Anthraquinone dyes		 Reactive Blue 4
Indigoid dyes		 Acid Blue 71
Nitroso dyes		 Acid green 1
Nitro dyes		 Acid Yellow 24
Triarylmethane dyes		 Basic Red 9

Boyaların su kaynaklarına deşarjı, onların inatçı yapılarından dolayı önemli bir kirlilik kaynağı oluşturur ve bu durum su yapıları içerisinde istenilmeyen bir renk verir. Renk güneş ışığının geçişini azaltır ve sucul yaşamın fotokimyasal ve biyolojik saldırılara karşı direncini azaltmış olur. Boyalar çeşitli mikroorganizmalar ve balık türleri üzerinde kanserojenik, mutajenik ya da teratojenik etkiye sahiptir. Ayrıca insanda böbrekte fonksiyon bozukluğu, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminde ciddi zararlara sebep olabilir (Yagub vd., 2014; Eren ve Acar, 2004). İnsan sağlığı ve ekolojik dengenin korunması açısından bu tür atık suların arıtılması oldukça önemlidir (Acemioğlu vd., 2010). Ancak kompleks kimyasal yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle boyar maddelerin arıtılması oldukça zor bir işlemdir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Farklı boya tipleri arasında yer alan Azo boyalar, atıksu içinde aminlerin varlığından dolayı toksiktir. Azo boyaları yapılarında bir veya daha fazla azo (N=N) bağı içeren renklendirici maddelerdir. Azo boyaları tekstil, plastik, kağıt, mineral yağ, gıda ve kozmetik sanayide renklendirici olarak kullanılırlar. Endüstrilerde kullanılan boyalar içinde %60-70'lik kısmı oluştururlar (Cebeci & Şentürk, 2020). Biyolojik yolla parçalanmalarının zor olması, yoğun ve kalıcı bir renge sahip olmaları ve toksik etkileri nedeniyle atıksuda kontrolsüz deşarjları önemli çevre ve halk sağlığı sorunlarına neden olacağı için uygun yöntemlerle arıtımı son derece önemlidir.

Adsorpsiyon (Şentürk, 2023), koagülasyon (Hadadi vd., 2023), iyon değişimi (Türk vd., 2023), membran prosesler (Kaczorowska vd., 2023), kimyasal oksidasyon (Zhu vd., 2020), kimyasal çöktürme (Tan, 2000), ozonlama (Tizaoui & Grima, 2011), fotokatalitik değredasyon (Chen, 2009), fenton reaksiyonlar (Yıldız vd., 2022), elektrokimyasal yöntemler (Gerçel, 2016) vb. gibi pek çok metot şimdye kadar atıksulardan renk giderimi için kullanılmıştır ve kullanılmaya da devam edilmektedir. Ancak bu yöntemlerden adsorpsiyon işlemi, basitliği ve yüksek etkinliğinin yanı sıra çok çeşitli adsorbanların kullanımının uygunluğu nedeniyle boya giderimi için en yaygın kullanılan prosedürlerden biri olmuştur (Al-Arjan, 2022).

Geniş yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile nanomalzemeler günlük yaşamın her alanında kullanıldığı gibi adsorpsiyon alanında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Nanomateryallerin yaygın kullanımındaki sebep yüksek yüzey alanına ve küçük partikül boyutuna (<100 nm) sahip olmalarıdır (Canbaz vd., 2019; Keklikcioğlu Çakmak & Topal Canbaz, 2020). Son zamanlarda, metal veya metal oksit nanomalzemeler, çevresel kirleticilerin ve boya ların giderilmesi için gelişmiş adsorpsiyon malzemeleri olarak yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan bir dizi çalışma, farklı kirleticilerin arıtılması ve iyileştirilmesi için nanopartiküllerin başarılı bir şekilde kullanıldığını raporlamıştır. Nano boyutlu metal oksitlerin, ticari benzerlerine kıyasla yüksek yüzey reaktiviteleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve yıkıcı sorbent olmaları ve bol miktarda bulunan doğal minerallerden sentezlenmelerinin kolaylığı nedeniyle adsorbent olarak etkili malzemeler oldukları kanıtlanmıştır (Zafar vd., 2019).

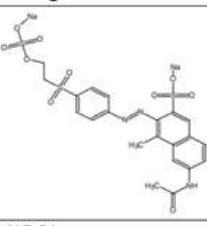
Yaygın metal oksit olan çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri düşük maliyetle büyük ölçekli olarak kolayca üretilebilir ve birçok alanda uygulanabilir. Bununla birlikte, bugüne kadar, ZnO nanopartiküllerinin boya giderimi için adsorban olarak kullanılmasına ilişkin çok az rapor yayınlanmıştır (Zhang vd., 2016). Khoshhesab ve arkadaşları (Monsef Khoshhesab vd., 2015) reaktif siyah 8'in ZnO nanopartikülleri tarafından 27,6 mg/g kapasite ile adsorpsiyonunu rapor etmiştir. Farrokhi ve arkadaşları (Farrokhi vd., 2014) çinko oksidi manyetit nanopartiküller üzerine immobilize etmiş ve reaktif siyah 5 için 22,1 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir. Singh ve arkadaşları (Singh vd., 2013), çeşitli organik boya ların giderilmesi için Fe₃O₄, ZnO ve TiO₂ gibi oksit bazlı nanomalzeme alanındaki son gelişmeleri geniş bir spektrumda incelemiştir. Ancak, bu malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri hala sınırlıdır.

ZnO, çevre dostu doğası ve yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle gelecek vaat eden malzemeler arasında yer almaktadır. Literatürde, boya ların metal oksitler, özellikle de ZnO nanopartiküller tarafından foto-bozunması üzerine çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir (Kansal vd., 2013; Mousavi vd., 2015). Ancak boya giderimi için adsorban olarak ZnO nanopartikülleri üzerine çok az çalışma mevcuttur (Kataria & Garg, 2017).

Yine bu amaçla kullanılan TiO₂ nanopartikülü fiziksel ve kimyasal kararlılık, düşük maliyet, geniş spesifik yüzey alanı, uzun kullanım süresi, yüksek verimlilik, toksik olmaması ve korozyona karşı dayanıklı olması gibi nedenlerden dolayı çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Canbaz vd., 2019; Keklikcioğlu Çakmak & Topal Canbaz, 2020). Manyetik demir oksit (Fe₃O₄) partikülleri de, basit üretim teknikleri, kararlı özellikleri, düşük toksisiteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle manyetik bir bileşen olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Fang vd., 2021).

Bu çalışma kapsamında model kirleticiler olarak seçilen Reaktif Orange 16 (RO-16), anyonik sülfonatlı reaktif bir azo boya (Tablo 2), tekstil endüstrilerinde selülozik elyafları boyamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boyanın büyük bir miktarı endüstriyel atıklarla birlikte salınır ve biyodegrade olması zor olduğundan deşarj edildiği ortamda birikim gösterir (Chittal vd., 2019). Bu yüzden de çoğu azo boya da olduğu gibi geleneksel arıtım prosesleriyle arıtılması zordur (Tizaoui & Grima, 2011).

Tablo 2. Reaktif Orange 16'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Chen, 2009)

Parametre	Değer
Kimyasal yapı	
Moleküler ağırlık (g/mol)	617.54
Molekül formülü	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃

Bu nedenle bu çalışma kapsamında seçilen model kirleticiler RO-16 boyar maddesinin üç farklı nanopartikülle (ZnO, TiO₂, Fe₃O₄) arıtım kinetiği sözde ikinci derece (pseudo-second-order), partikül içi difüzyon (intra-particle diffusion) ve Elovich modelleri kullanılarak incelenmiş, denge süreleri ve

artım verimleri bulunmuştur. Buradaki amaç yapılacak diğer çalışmalar için bir ön değerlendirme yapmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Nanopartikül Üretimi

Etanol, izo-propanol ve Titanyum (IV) butoksit 160 mL:20 mL:20 mL oranında karıştırıldı ve karışım sonikasyona tabi tutuldu. Beyaz bir çökelti hazırlamak için 100 mL su içinde 2 g cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) içeren bir çözelti ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca 80°C'de tutuldu. Karışımındaki fazla su, bir su banyosunda sürekli karıştırma altında buharlaştırma yoluyla uzaklaştırıldı. Sentezlenen malzeme önce 110°C'de 12 saat kurutuldu ve daha sonra yüksek derecede kristalizasyon elde etmek için 500°C'de kül fırınında kalsine edildi (Canbaz vd., 2019). Bu şekilde TiO₂ nanopartiküller kullanıma hazır hale getirildi.

11 g Zn(CH₃COO)₂ 100 mL saf su içinde çözülerek pH'ı 12 olana kadar hazırlanan 2 M NaOH'den damla damla ortama ilave edildi. İyi bir karışım ve çözünme sağlanması için tüm işlem kapalı cam şişe içinde gerçekleştirildi ve karışım için 70-80°C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanıldı. Bu işlem sonrasında oluşan beyaz çökelti içindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla birkaç kez saf su ile yıkandı ve kuruması için 60°C'ye ayarlanan fırında kurumaya bırakıldı (Canbaz vd., 2023; Topal Canbaz vd., 2022). Bu şekilde ZnO nanopartiküller kullanıma hazır hale getirildi.

Ticari olarak satın alınan Fe₃O₄ manyetik nanopartiküller (97%, Alfa Aesar, Germany) kullanıldı, Fe₃O₄ üretimi için herhangi bir yol izlenmedi.

2.2. Deneysel aşama

Adsorpsiyon kinetik çalışması 25 mg/L RO-16 boyar maddesi ve ZnO, TiO₂ ve Fe₃O₄ NPs ile oda sıcaklığında boya çözeltilisinin kendi pH değerinde gerçekleştirilmiştir. 0,5-1,0 ve 1,5 g olarak tartılan nanopartiküller (her bir doz ve her NP için ayrı ayrı olmak üzere toplam 9 erlen ile çalışılmıştır) erlene alınarak üzerine 200 mL hacimde boyar madde ilave edilerek 125 rpm karıştırma hızı ile orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Önceden belirlenen sürelerde ilgili erlenlerden örnek alınarak çözelti içindeki adsorbent maddenin ayrımı için 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra elde edilen süzüntü 492 nm maksimum dalga boyunda analiz edilerek süzüntüde kalan boya miktarı belirlenmiştir. Verim (R,%) Eşitlik (1), adsorbent miktarı başına t süre sonunda tutulan kirletici miktarı (q_t) ise Eşitlik (2) ile hesaplanmıştır.

$$Verim, R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

Burada;

C₀: Giriş kirletici konsantrasyonu (mg/L), C_t: t süre sonunda çıkış kirletici konsantrasyonu (mg/L), V: Çözelti hacmi, M: adsorbent miktarı (g)

2.3. Kinetik modeller

Kinetik modellerde kullanılan eşitlikler için ayrıntılı açıklamalar daha önceki çalışmalarımızda yapılmış olup aşağıda kısa bir özet verilmiştir (Şentürk & Alzein, 2020b, 2020a; Şentürk & Yıldız, 2020).

İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli hız belirleyici adımın kemisorpsiyon olduğunu varsayar (Eşitlik 3).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Weber ve Morris (1963) tarafından ileri sürülen partikül-içi difüzyon modeli genellikle poröz materyallere uygulanır. Adsorbatın farklı büyüklükteki porlara difüzyonu, fiziksel adsorpsiyon olayıdır.

Adsorbat moleküllerinin çözültiden adsorban yüzeyine taşınması süresince hız sınırlayıcı adım, iç difüzyondur (Eşitlik 4).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

Elovich kinetik model katı sistemler ve heterojen yüzeyler üzerine gazların kemisorpsiyonu için kullanılmıştır ve sucul çözültülerden kirleticilerin giderim çalışmasında da uygulamaları vardır (Eşitlik 5).

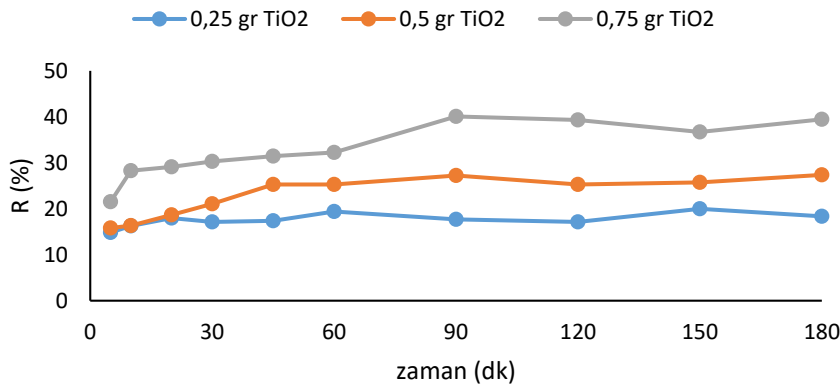
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

3. Bulgular ve Tartışma

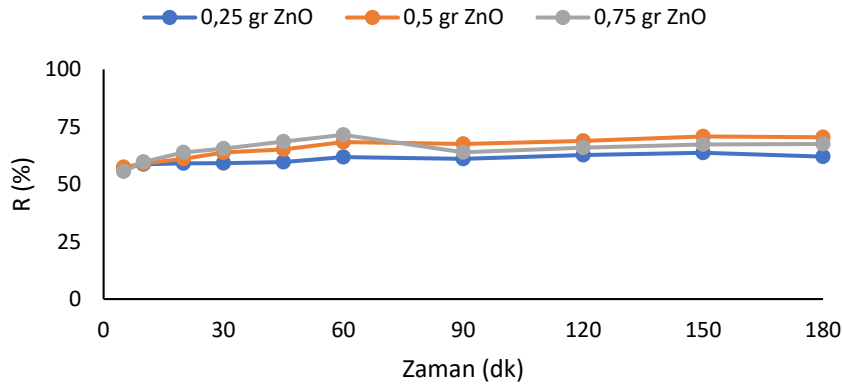
3.1. Temas Süresi ve Adsorbent Dozajının Etkisi

Birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı adsorbent kapasitesini belirlemede esas nokta olduğu için burada 2,5-5 ve 7,5 g/L olmak üzere üç farklı adsorbent dozajında çalışılmıştır. Deney için seçilen koşullarda belirlenen farklı temas sürelerinde örnekler alınarak çözültide kalan RO-16 konsantrasyonu spektrofotometrede ölçülmüştür. Temas süresi ve adsorbent dozuna bağlı olarak elde edilen giderim verimleri Şekil 2 (a-c)'de verilmiştir. Şekil 2(a)'da TiO₂ NP ile elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Şekilde kullanılan doza göre farklılık oluşmakla birlikte 60-90 dk arasında dengeye ulaşıldığı adsorbent dozundaki artışla giderim veriminin de arttığı görülmektedir. 90. dk da 2,5-5 ve 7,5 g/L TiO₂ adsorbent dozajlarında sırasıyla %17, %27 ve %40 verim alınmıştır.

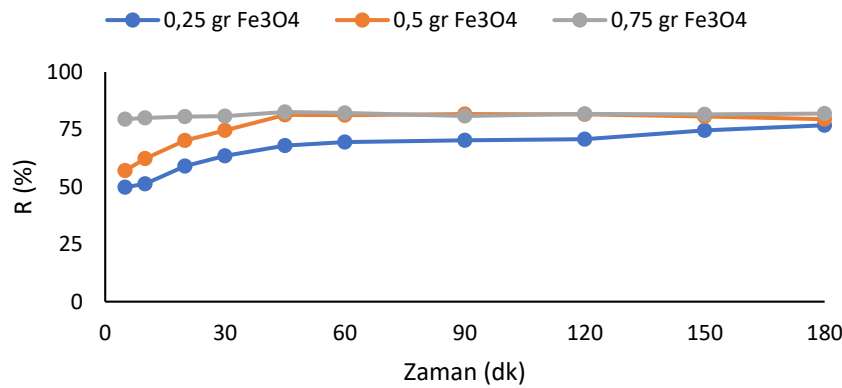
ZnO NP ile yapılan çalışmada 60. dakikada dengeye ulaşılmış olup 2,5-5 ve 7,5 g/L ZnO adsorbent dozajlarında sırasıyla %62, %68 ve %72 verim alınmıştır. Fe₃O₄ NP ile yapılan çalışmada da ZnO NP ile yaşanan benzer duruma rastlanmıştır. Daha ilk dakikalardan %50 giderim olduğu 60. dakikada sistemin dengeye ulaştığı görülmektedir. 2,5-5 ve 7,5 g/L Fe₃O₄ adsorbent dozajlarında sırasıyla %69,5, %81 ve %82 verim alınmıştır. 7,5 g/L Fe₃O₄ dozunda daha ilk dakikalarda arıtımın olduğu ondan sonraki geçen zamanda verimin sabit kaldığı ve değişmediği görülmüştür. Çalışma sonucunda ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin RO-16 boya gideriminde etkili olduğu her iki partikül ile de 60 dakika temas süresi sonrasında dengeye ulaşıldığı ve 5 g/L adsorbent dozajının maksimum doz olarak seçilebileceği anlaşılmıştır. TiO₂ NP ile yapılan denemelerde aynı başarıya ulaşılamamıştır. Dengenin oluştuğu 90 dk sonrasında 5 g/L adsorbent dozajında sadece %27 arıtım olmuştur.



(a)



(b)



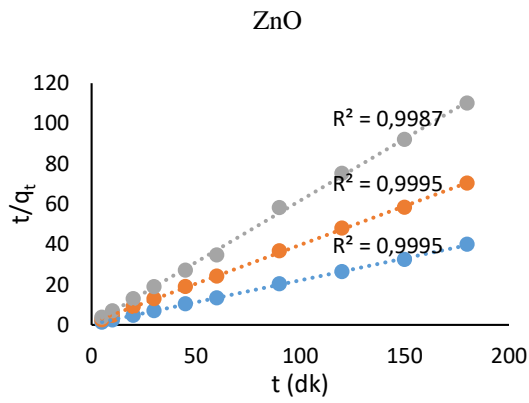
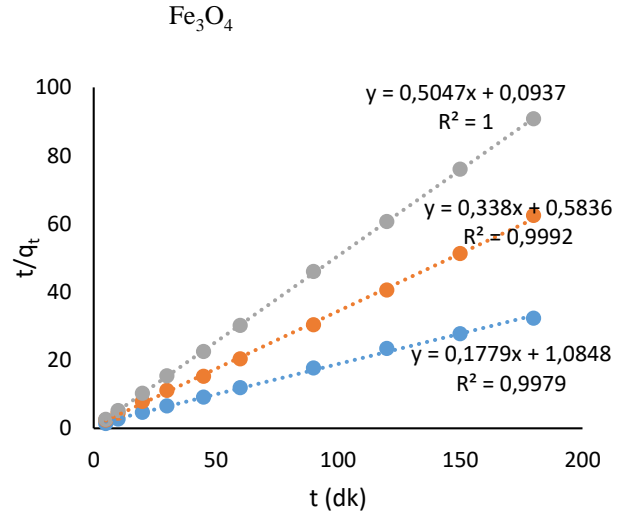
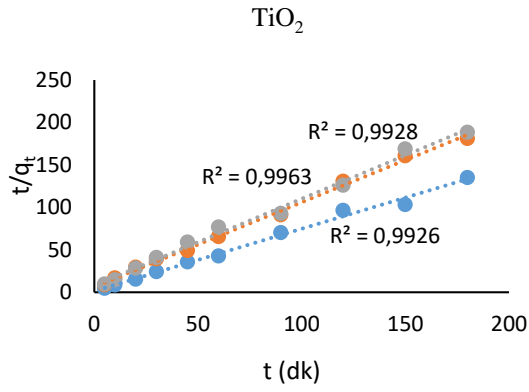
(c)

Şekil 2. Adsorbent dozajına bağlı olarak giderim verimindeki değişim ($C_0= 25$ mg/L, $m/V= 0,25-0,5-0,75$ g/100 mL, 30°C , çözelti pH değeri, 125 rpm)

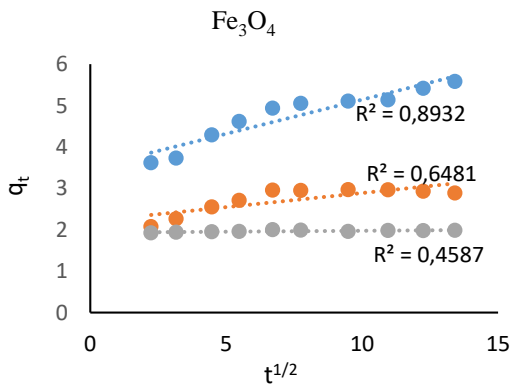
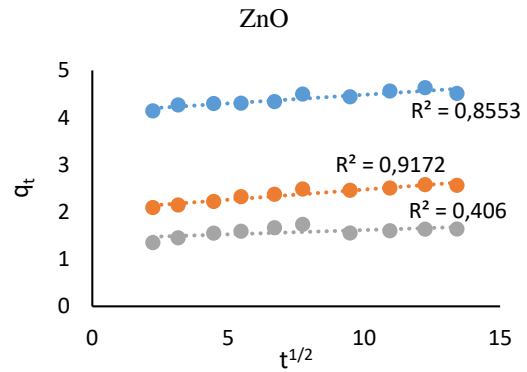
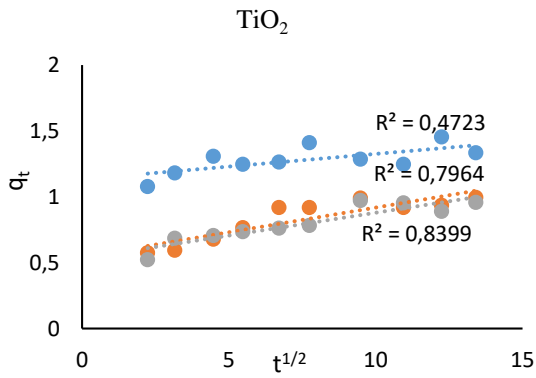
3.2. Adsorpsiyon kinetikleri

TiO_2 , ZnO ve Fe_3O_4 nanopartikülleri üzerine RO-16 boya moleküllerinin adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasını anlamak için en çok kullanılan ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli, partikülü difüzyon modeli ve Elovich modeli farklı dozlardaki nanopartiküller üzerine RO-16 boyanın deneysel verisini analiz etmek için kullanıldı. Uygulanan üç farklı kinetik modelden elde edilen regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde, deneyden elde edilen verilerin her nanopartikül ve her doz için ikinci derece reaksiyon kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 3(a)). Buradan adsorbent ve boya molekülleri arasındaki hız belirleyici aşamanın kemisorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.

Giderim yüzdesi grafiklerinde (Şekil 2(c)) en iyi sonucun alındığı Fe_3O_4 NP için ikinci derece reaksiyon kinetik katsayılar hesaplanmıştır. 5 g/L Fe_3O_4 NP ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 60 dakika denge süresi sonunda elde edilen adsorplama kapasitesi (q_t deneysel) 2,95 mg/g iken aynı şartlarda hesaplanan kapasite (q_t hesaplanan) 2,96 mg/g'dır. Bu veriler deneysel ve hesaplanan adsorplama kapasitesi değerlerinin birbiri ile ne kadar uyumlu olduğunu da göstermektedir.

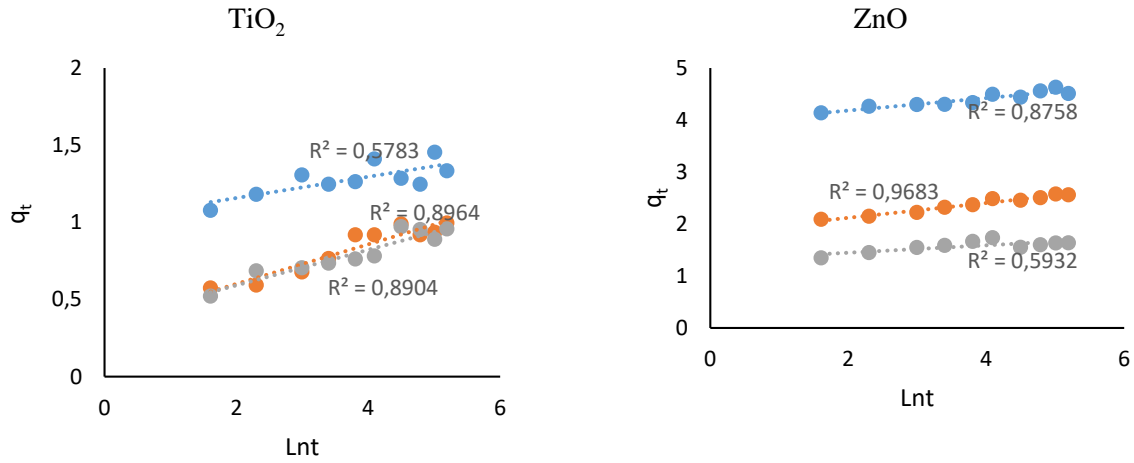


3 (a). Sözde ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli

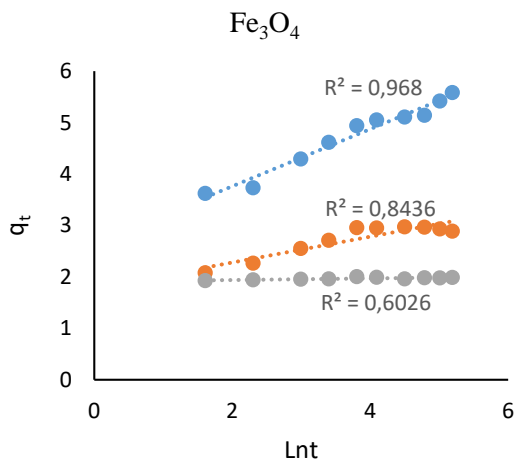


3 (b). Partiküliçi difüzyon modeli





3 (c). Elovich modeli



4. SONUÇLAR

Tekstil endüstrisinden deşarj edilen özellikle de azo boya grubundaki boyaların deşarjdan önce mutlaka arıtılması gerekir. Bu amaçla kullanılabilir etkili ve doğa dostu yöntemlerden birisi olan adsorpsiyon için farklı materyaller tercih edilmektedir. Bu çalışma kapsamında nanopartiküller denenmiş ve bir azo boya olan Reaktif Orange 16 boyasının TiO₂, ZnO ve manyetik Fe₃O₄ partikülleri ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışılan konsantrasyon için ZnO ve Fe₃O₄ partiküllerinin RO-16 gideriminde etkili olduğu, adsorbent dozundaki artışın giderim veriminde çok fazla artış göstermemekle birlikte verimi artırdığı, kinetik modellemeye göre adsorbent ve boya arasında kemisorpsiyonun etkin olduğu anlaşılmıştır. Daha detaylı değerlendirme için adsorpsiyon veriminde etkili olan sıcaklık, pH, kirletici konsantrasyonu gibi diğer parametreler araştırılabilir. Kullanılan nanopartiküller birbirleriyle bağlanıp ikili ya da üçlü nanopartikül grupları oluşturularak sentezlenen bu yeni malzemenin giderim verimleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Acemioğlu B., Bektaş İ., Dığrak M., Şamil A., 2010. Tekstil atık sularındaki boyar madde kirliliğinin yer fıstığı kabuğu, köpük, kömür, mantar ve maya kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması, adsorpsiyon kinetiğinin ve adsorbentlerin biyodegradasyon özelliklerinin araştırılması. Proje no: 107Y043.

Al-Arjan, W. S. (2022). Zinc Oxide Nanoparticles and Their Application in Adsorption of Toxic Dye from Aqueous Solution. *Polymers*, 14(15), 3086. <https://doi.org/10.3390/polym14153086>.

Ali H., 2010. Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water Air Soil Pollut* 213(1), 251–73.

- Canbaz, G. T., Açikel, Ü., & Açikel, Y. S. (2023). Removal of heavy metal by using green synthesis ZnO NPs and ZnO-HNT composite. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04393-5>
- Canbaz, G. T., Çakmak, N. K., Eroğlu, A., & Açikel, Ü. (2019). *Removal of Acid Orange 74 from wastewater with TiO₂ nanoparticle*.
- Cebeci, M. S., & Şentürk, İ. (2020). *Tarımsal Atık Materyal Kullanılarak Sucul Çözeltiden Chrysoidine Y Boyasının Giderimi*. 11.
- Yıldız S., Topal Canbaz, G., Kaya, S., Maslov, M.M. (2022). A Combined Study on Degradation Mechanism of Reactive Orange 16 through Fenton-like Process: Experimental Studies and Density Functional Theoretical Findings. *ChemistrySelect* 7, e202202292, 1-11.
- Chen, C.-Y. (2009). Photocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive Orange 16 by TiO₂. *Water, Air, and Soil Pollution*, 202(1-4), 335-342. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-9980-4>
- Chittal, V., Gracias, M., Anu, A., Saha, P., & Bhaskara Rao, K. V. (2019). Biodecolorization and Biodegradation of Azo Dye Reactive Orange-16 by Marine Nocardiosis sp. *Iranian Journal of Biotechnology*, 17(3), 18-26. <https://doi.org/10.29252/ijb.1551>
- Eren Z., Acar F. N., 2004. Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 10 (2), 253-258.
- Fang, L., Wu, H., Shi, Y., Tao, Y., & Yong, Q. (2021). Preparation of Lignin-Based Magnetic Adsorbent From Kraft Lignin for Adsorbing the Congo Red. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 691528. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.691528>
- Farrokhi, M., Hosseini, S.-C., Yang, J.-K., & Shirzad-Siboni, M. (2014). Application of ZnO-Fe₃O₄ Nanocomposite on the Removal of Azo Dye from Aqueous Solutions: Kinetics and Equilibrium Studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(9), 2113. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2113-8>
- Gerçel, Ö. (2016). Removal of textile dye from aqueous solution by electrochemical method. *Separation Science and Technology*, 51(4), 711-717. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1088870>
- Hadadi, A., Imessaoudene, A., Bollinger, J.-C., Bouzaza, A., Amrane, A., Tahraoui, H., & Mouni, L. (2023). Aleppo pine seeds (*Pinus halepensis* Mill.) as a promising novel green coagulant for the removal of Congo red dye: Optimization via machine learning algorithm. *Journal of Environmental Management*, 331, 117286. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117286>
- Kaczorowska, M. A., Bożejewicz, D., & Witt, K. (2023). The Application of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Emerging Contaminants and Synthetic Dyes from Aqueous Solutions—A Mini Review. *Membranes*, 13(2), 132. <https://doi.org/10.3390/membranes13020132>
- Kansal, S. K., Lamba, R., Mehta, S. K., & Umar, A. (2013). Photocatalytic degradation of Alizarin Red S using simply synthesized ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 106, 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.074>
- Kataria, N., & Garg, V. K. (2017). Removal of Congo red and Brilliant green dyes from aqueous solution using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5420-5428. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.035>
- Keklikcioğlu Çakmak, N., & Topal Canbaz, G. (2020). TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltiden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.514285>
- Kocaer F. O., Alkan U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- Monsef Khoshhesab, Z., Gonbadi, K., & Rezaei Behbehani, G. (2015). Removal of reactive black 8 dye from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles: Investigation of adsorption parameters. *Desalination and Water Treatment*, 56(6), 1558-1565. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.967304>

- Mousavi, S. M., Mahjoub, A. R., & Abazari, R. (2015). Green synthesis of ZnO hollow sphere nanostructures by a facile route at room temperature with efficient photocatalytic dye degradation properties. *RSC Advances*, 5(130), 107378-107388. <https://doi.org/10.1039/C5RA19507A>
- Singh, S., Barick, K. C., & Bahadur, D. (2013). Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 3, 20. <https://doi.org/10.5772/57237>
- Şentürk, İ. (2023). Şartlandırılmış Zeolit—Klinoptilolit Minerali ile Bakır Gideriminin Araştırılması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 13(1), 97-113. <https://doi.org/10.31466/kfbd.1179342>
- Şentürk, İ., & Alzein, M. (2020a). Adsorption of Acid Violet 17 onto Acid-Activated Pistachio Shell: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Acta Chim Slov* 67(1):55–69. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5195>
- Şentürk, İ., & Alzein, M. (2020b). Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent—Performance in batch and column system. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100254. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100254>
- Şentürk, İ., & Yıldız, M. R. (2020). Highly efficient removal from aqueous solution by adsorption of Maxilon Red GRL dye using activated pine sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(6), 985-999. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0526-1>
- Şentürk, İ., & Yıldız, M. (2020). Doğal Ve Aktive Edilen Çam Talaşı İle Sucul Çözeltiden Adsorpsiyonla Bazik Sarı 28 Giderimi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 746-759. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.662944>
- Tan, B. (2000). Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Research*, 34(2), 597-601. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00151-7)
- Tizaoui, C., & Grima, N. (2011). Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 463-473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.014>
- Topal Canbaz, G., Açikel, U., & Sağ Açikel, Y. (2022). ZnO-Kitosan Kompoziti ile Ağır Metal Giderimi. *European Journal of Science and Technology*. <https://doi.org/10.31590/ejosat.1094734>
- Türk, F. N., Çiftçi, H., & Arslanoğlu, H. (2023). Removal of Basic Yellow 51 Dye by Using Ion Exchange Resin Obtained by Modification of Byproduct Sugar Beet Pulp. *Sugar Tech*, 25(3), 569-579. <https://doi.org/10.1007/s12355-022-01207-2>
- Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., Ang H. M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209, 172–184.
- Zafar, M. N., Dar, Q., Nawaz, F., Zafar, M. N., Iqbal, M., & Nazar, M. F. (2019). Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 713-725. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.002>
- Zhang, F., Chen, X., Wu, F., & Ji, Y. (2016). High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 474-483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.059>
- Zhu, G., Fang, H., Xiao, Y., & Hursthouse, A. S. (2020). The Application of Fluorescence Spectroscopy for the Investigation of Dye Degradation by Chemical Oxidation. *Journal of Fluorescence*, 30(5), 1271-1279. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02591-2>

**ZAYIF ZEMİNLERİN STABİLİZASYONUNDA LEONARDİT KULLANIM
POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI
INVESTIGATION OF LEONARDITE USAGE POTENTIAL IN STABILIZATION OF
WEAK SOILS**

Selman Kahraman¹

¹Karabük University, Turkey

ORCID ID: 0000-0001-7984-6217

İnan Keskin²

²Karabük University, Turkey,

ORCID ID: 0000-0003-2977-4352

Amir Hosein Vakili^{3,4}

³Karabük University, Turkey,

ORCID ID: 0000-0001-8920-172

⁴Zand Institute of Higher Education, Iran,

Ayhan Kocaman⁵

⁵Karabük University, Turkey,

ORCID ID: 0000-0001-7984-6217

Nurullah Tatar⁶

⁶Karabük University, Turkey,

ORCID ID: 0009-0007-1386-3381

ÖZET

Leonardit, tarım topraklarındaki zararlı maddelerin yok edilmesine katkıda bulunan ve tarım sektöründe yaygın olarak kullanılan, çevre dostu ve sürdürülebilir bir tarım katkı maddesidir. Leonardit, turba ve linyit arasında dönüşen, organik madde açısından oldukça zengin, nemli bir organik malzemedir. Kökeni milyonlarca yıllık bitki materyallerinden oluşan ve çoğunlukla açık ocak linyit (kömür) madenlerinin üst katmanlarında bulunmaktadır. Yani Leonardit henüz kömür aşamasına ulaşmamış organik bir üründür. Karbonizasyon işlemi daha yüksek oksidasyon içeriği, daha yüksek hümik asit derecesi ve daha fazla karboksil grubu içermesi nedeniyle linyitten farklılık göstermektedir. Diğer organik hümik asit kaynaklarının aksine Leonarditler moleküler yapıları nedeniyle oldukça biyoaktif bir yapıya sahiptir. Ayrıca Leonardit'i gübre olarak tanımlamak da doğru değildir. Leonardit, tarım toprakları için toprak düzenleyici, biyokatalizör ve biyostimulan görevi görmektedir. Bu özelliği sayesinde diğer organik ürünlere göre özellikle bitki gelişimini ve toprak verimliliğini çok fazla desteklemektedir. Literatürde tarımsal özelliği ile ön plana çıkan bu çevre dostu malzemenin zemin iyileştirme potansiyeli ve sorunlu zeminlerin istenmeyen davranışlarını kontrol edebilme yeteneği, mühendislik özellikleri vurgulanarak incelenmemiştir. Literatürdeki bu malzemeye ilişkin boşluğa dayanarak, mevcut boşlukları doldurmak ve leonarditle stabilize edilmiş zeminlerin dayanıklılığının kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamak amacıyla bu çalışma yapılmıştır. Çalışma kapsamında zemin stabilizasyonunda kullanılacak leonardit kürlenmeyi bırakılarak serbest basınç testi (UCS) ve üç eksenli basınç testleri ile araştırılmış ve dikkat çekici sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Leonardit, Marn, Zemin İyileştirme

ABSTRACT

Leonardite is an environmentally friendly and sustainable agricultural additive that contributes to the elimination of harmful substances in agricultural soils and is widely used in the agricultural sector. Leonardite is a moist organic material that is very rich in organic matter and transformed between peat and lignite. It originates from plant materials that are millions of years old and is mostly found in the upper layers of open-pit lignite (coal) mines. In other words, Leonardite is an organic product that has not yet reached the coal stage. It differs from lignite due to its higher oxidation content in the carbonization process, higher humic acid degree and more carboxyl groups. Unlike other organic humic acid sources, Leonardites have a highly bioactive structure due to their molecular structure. Additionally, it is not correct to describe Leonardite as fertilizer. Leonardite serves as a soil conditioner, biocatalyst and biostimulant for agricultural soils. Thanks to this feature, it supports plant growth and soil fertility more than other organic products. The soil improvement potential of this environmentally friendly material, which stands out with its agricultural properties in the literature, and its ability to control the undesirable behavior of problematic soils have not been examined by emphasizing its engineering properties. Based on the gap in the literature regarding this material, this study was conducted to fill the existing gaps and provide a comprehensive understanding of the durability of leonardite stabilized soils. Within the scope of the study, leonardite, which will be used in soil stabilization, was left to cure and investigated with unconfined pressure test (UCS) and triaxial pressure tests, and remarkable results were obtained.

Keywords: Leonardite, Marl, Soil Improvement

1.Giriş

Mühendislik yapılarının inşasında veya kütle hareketleri, yer sarsıntıları, deprem gibi tabii afetlerde jeolojik sorunların çözümlenmesi ve önceden alınacak tedbirlerle bu sorunların önüne geçilmesi gerekmektedir. Zemin iyileştirme çalışmaları maden işletmelerinde, baraj, gölet, yol, tünel gibi mühendislik yapılarının inşasına başlamadan veya devamlılığı süresince uygulanabilmektedir. Mühendis, bilgi ve donanımı ile birlikte geçmişten bu yana sağlam zemine yapıları oturtmayı tercih etmiştir. Bu her zaman mümkün olmadığından zorunlu hallerde kötü zeminlere de yapı kurması gerektiğinden buralarda belirli uygulamalar geliştirmesi gerekmiştir. Doğal zeminleri yerlerinden taşımak çoğu zaman büyük maliyetler oluşturmaktadır. Bu tür zeminlerde özellikle ulaşım gibi hat boyu fazla zemin değişikliklerinin görüldüğü alanlarda üzerine veya malzeme içerisine iri malzemeler karıştırılarak sağlam zemin oluşturulabileceği gibi, zeminin içerisine katkı malzemeleri basılarak veya karıştırılarak zeminde sağlamlık elde etmek mümkün olacaktır.

Nüfusun her geçen gün artmasından dolayı çevresel olarak kentleşme kısıtlı alanda gerçekleşmektedir. Bununla birlikte mühendislik projeleri bu alanın içerisinde ki jeolojik ve jeoteknik yönden iyi incelenmiş bölgelere yapılmalıdır. İnşaat sahalarında istenilmeyen nitelikteki zemin malzemesi ile karşılaşıldığında malzemeyi söküp atmak veya yer değiştirmek ekonomik olarak mümkün olmadığı durumlarla karşılaşılabilir. Yapıların yerleşim yeri içerisinde alacakları pozisyonları belirlerken zeminlerin taşıma gücü, şişmesi, oturması ve şev duraylılığı dikkate alınmalıdır. Yüke maruz kalacak zeminin deformasyonunu engellemek için zemin iyileştirme çalışmaları uygulanmalıdır.

Zemin iyileştirme, zemini uygun bir yöntem ile iyileştirip üzerindeki yapıları oturma ve dayanım açılarından sorun olmadan taşıyabilecek yöntemlerin tamamını kapsamaktadır. Literatürde birçok araştırmacı tarafından bu kapsamda farklı malzemeler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Zeminlerin katkı malzemeleri ile iyileştirilmesi diğer iyileştirme yöntemlerine göre nispeten daha ekonomik olmasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Zemin ıslah çalışmalarında yaygın olarak kireç, cüruf, uçucu kül, çimento gibi katkı maddelerinin kullanıldığı bilinmektedir. Bu malzemelere ek olarak zemin stabilizasyonunda; köpük beton, talaş, ağaç kabuğu, çakıl taşı, endüstriyel atıklar, yonga, deniz kabuğu, atık pirinç kabuğu külü, yanmış yağ atığı, volkanik kül, mermer tozu, atık lastik gibi maddeler de yer almaktadır (Kamon et al. 1991; Aksoy et al. 1998; Tremblay et al. 2001; Çokça ve Toktaş 2002; Şenol ve Edil 2004).

Bu çalışma ile, leonardit malzemesinin zeminlerin ıslahı olarak kullanılmasının deneysel olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu proje çalışmasından elde edilen sonuçlar neticesinde leonarditin dayanım açısından zeminlerin iyileştirilmesinde etkin bir katkı maddesi olarak kullanılabileceğini ortaya koyar ise güncel zemin ıslahı çalışmalarında kullanılan malzemelere alternatif olarak bu amaçla kullanılması ile de çevrenin korunması bakımından katkıda bulunulmuş olacaktır.

2. Materyal ve Method

2.1 Malzeme Özellikleri

2.1.1. Leonardit

Leonardit, eski çağlardan kalma bitki ve hayvan kalıntılarının okyanus, göl ve bataklık tabanlarında tortulaşması sonucu oluşan; yüksek basınç, sıcaklık ve anaerobik (oksijensiz) koşullarda materyalin (canlı atıklarının) bozunması ve humifikasyonu sonucu tabakalanmış organik bir materyaldir (Özkan 2007). Ülkemizde yüksek miktarda leonardit bulunmaktadır. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın leonarditlerin gübre olarak kullanılabilirliği ile ilgili belirlemiş olduğu humik asit değerleri katı leonarditte toplam (hümik + fulvik) asit en az % 40' dır (Taylan et al. 2012).

2.1.2. Marn

Marn, karbonat mineralleri, kil ve silt bakımından zengin, topraksı bir malzemedir. Marn, doğası gereği kalkerli olup, bileşim ve özellikler açısından heterojen yapısıyla bilinmektedir. Ayrıca, su içeriğindeki değişikliklere karşı hassas olmasında dolayı önemli bir mukavemet kaybı ve şişme açısından stabilite problemleri meydana gelir. Her numunedeki zemin özelliklerinin aynı olması sağlanarak sadece katkı maddelerinin etkisinin ortaya çıkarılması amacıyla çalışmada marn kullanılmıştır. Marnın fiziksel ve kimyasal parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Marnın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer	Standard
4 nolu elekten geçen (%)	98.5	ASTM D 422-07
Likit limit: %	52	
Plastik limit: %	28	ASTM D 4318-10
Plastisi İndisi: %	24	
Renk		Gri
USCS sınıflandırma	CH	ASTM D 2487-17
UCS (kPa)	103.7	ASTM D 2166-16
Maximum kuru yoğunluk: g/cm ³	1.87	ASTM D 698-12
Optimum su içeriği %	15.0	
pH	7.76	Ouhadi et al. [16]

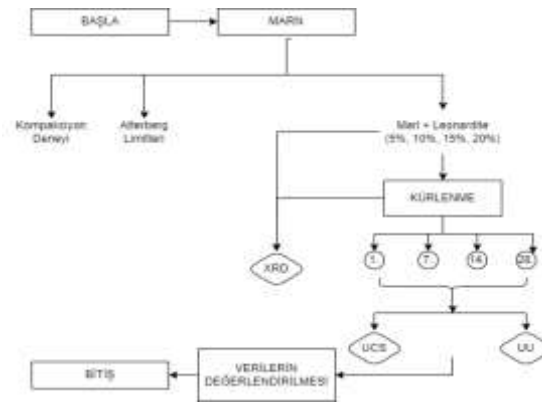
Çalışmada kullanılan marn ve leonardite ait görüntü Şekil'2 de belirtilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılacak marn ve leonardit

2.2. Method

Karışımlar, optimum su içeriği %15 olacak şekilde marn zemine sırasıyla %5, %10, %15 ve %20 oranlarında leonardit ilave edilerek elde edildi. Her bir karışım optimum su oranında hazırlanarak 1., 7., 14., 21. ve 28. günlerde kürlenmeye bırakıldı. Karışımlara ASTM standartlarına göre belirlenen kürlenme süreleri boyunca serbest basınç dayanımı (UCS) ve üç eksenli (UU) deneyleri uygulanmıştır. Bu kapsamda zeminlerin kohezyon ve iç sürtünme açısı değerleri bulunmuştur. Ayrıca XRD analizleri gerçekleştirilerek mineralojik gelişim izlenmiştir. Çalışmanın başlangıç ve bitiş akış şeması Şekil 3’de verilmiştir.

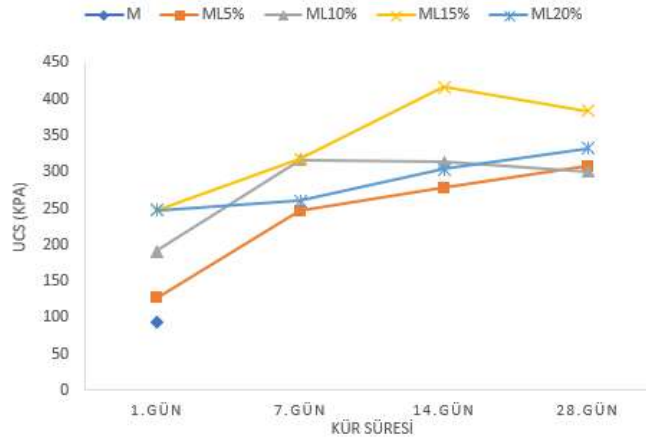


Şekil 3. Çalışma Akış Diyagramı

3. Bulgular ve Tartışma

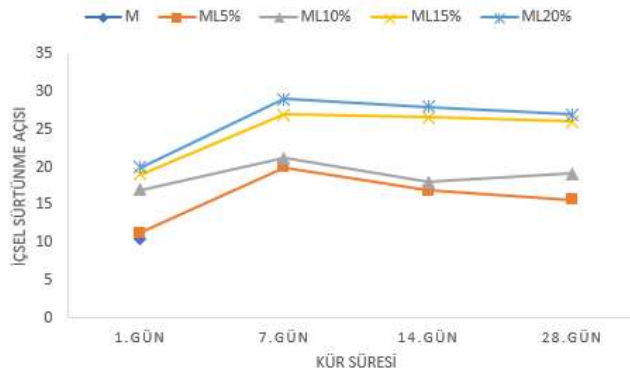
Bu bölümde deneysel çalışmada kullanılan leonarditin marn zeminin geoteknik özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Karışımların 1, 7, 14, 21, 28. gün kür sürelerinde serbest basınç deneyi, üç eksenli basınç deneyi ve XRD analiz çalışmalarının sonuçları verilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

Leonarditin kür süresince serbest dayanımdaki değişimi Şekil 4’ de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, tüm karışım oranlarında 14 günlük kür süresine kadar serbest basınç dayanımında önemli bir artış, ancak 14. günden sonra serbest basınç dayanımının kür süresine bağlı olarak bariz bir artıştan ziyade sabit bir eğilim göstermekte olduğu değerlendirilmektedir. %15 leonardit katkılı zeminde dayanımın maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir.



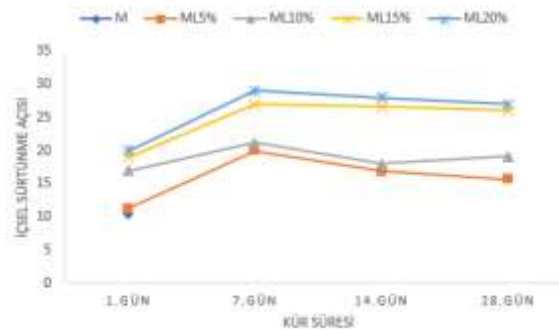
Şekil 4. Karışım oranları ve kür süresinin serbest basınç dayanımına etkisi.

Şekil 5 incelendiğinde leonardit katkısı kür süresinin ilk gününden itibaren içsel sürtünme açısında artış gözlenmiştir. Leonardit katkı miktarının artışıyla içsel sürtünme açısı değerinde artış görülmektedir.



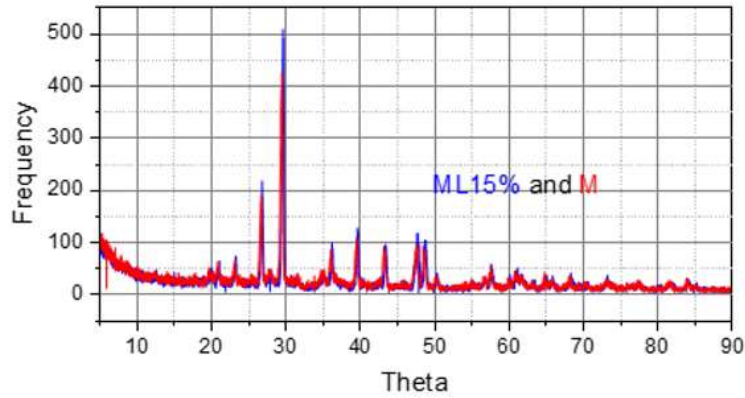
Şekil 5. Karışım oranları ve kür süresinin içsel sürtünme açısına etkisi.

Şekil 6 incelendiğinde leonardit katkı miktarının artmasıyla kohezyon değerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Kürleşmenin etkisiyle her karışım oranında kohezyon değerinde artış olduğu ancak 7.günden sonra artıştan ziyade bir sabit yönelim gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Karışım oranları ve kür süresinin kohezyona etkisi.

%15 katkılı leonardit ve marna ait XRD görüntüleri Şekil 7'de belirtilmiştir. XRD analizinde Kalsiyum Silika Hidrat (CSH), Kalsiyum Alüminat (CAH) ve Kalsiyum Hidrat (CH) gibi hidratasyon ürünleri ortaya çıktığı değerlendirilmiştir. Bu değerlendirilmeler neticesinde leonarditin zeminlerin dayanımını artırıcı bir unsur olduğu görülmektedir.



Şekil 7. %15 katkılı leonardit ve marna ait XRD analizi

4. Sonuçlar

Leonarditin zeminlerin iyileştirilmesinde kullanılabilirliği bu çalışma kapsamında incelenmiştir bağlamda;

- %15 Leonardit katkısı ham numunenin serbest basınç dayanımını yaklaşık 4.kat artırdığı görülmüştür. Kürlenmeyle birlikte dayanımda ciddi bir artış olduğu ancak 14.günden sonra sabit bir yönelim olduğu gözlemlenmiştir.
- Kohezyon ve içsel sürtünme açısından değerlendirildiğinde katkı oranı arttıkça mukavemet parametrelerinin arttığı görülmüştür. Kürlenmeyle birlikte ciddi bir artış olduğu ancak 7. ve 14. günden sonra sabit bir yönelim gözlemlenmiştir. %15 leonardit katkılı zeminin optimum değer olduğu tespit edilmiştir.
- XRD analiz sonuçlarına göre CSH,CAH ve CH jellerinin oluştuğu görülmüştür.

Bu verilerden yola çıkarak leonardit malzemesinin zeminleri iyileştirici bir unsur olduğu değerlendirilmiştir

Kaynaklar

Aksoy, H. S., Yılmaz, M., Akarsu, E. E., (1998) “Killi bir zeminin tunçbilek uçucu külü kullanılarak stabilizasyonu”, Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi, 6(3), 88-92.

Çokça, E., Toktaş, F. (2002). “Dispersif Bir Kilin C-Tipi Uçucu Kül ile Stabilizasyonu”, Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği, 9, 659-668,

Engin, Vedat Taylan, İlkur Cöcen, and Uğur İnci. "Türkiye’de leonardit." Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi 1 (2012): 435-443.

Kamon, M., Nontananandh, S., (1991) “Combining industrial wastes with lime for soil stabilization” Journal of geotechnical engineering, 117(1), 1-17.

Özkan S., (2007). “Türk linyitlerinden humik asit ve gübre üretimi”,Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Tremblay, H., Leroueil, S., Locat, J., (2001). “Mechanical improvement and vertical yield stress prediction of clayey soils from eastern Canada treated with lime or cement”, Canadian Geotechnical Journal, 38(3), 567-579.

Şenol, A., Edil, T., (2004). “Uçucu kül ile stabilize edilen yumuşak zeminlerin cbr sonuçlarının değerlendirilmesi”, Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği ZM10. Onuncu Ulusal Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 275-280.

**İÇME SUYUNDA TAT VE KOKU OLUŞTURAN MADDELERİN YÖNETİMİ
MANAGEMENT OF SUBSTANCES CREATING TASTE AND ODOR IN DRINKING
WATER**

Serdar DEMİRKAYA¹

¹*Çevre Mühendisi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği A.B.D, Sivas, Türkiye.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0007-8699-7006>*

Sayıter YILDIZ²

²*Doç.Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3382-2487>*

ÖZET

İçme suyu, insan sağlığı açısından kritik bir öneme sahiptir. Ancak, içme suyundaki tat ve koku sorunları, suyun kalitesini etkileyen önemli bir faktördür. İçme suyundaki tat ve koku sorunları, genellikle organik ve inorganik maddelerin varlığına bağlı olabilir. Özellikle tat organik maddelerin varlığı sebebiyle ortaya çıkan ve kullanıcılar tarafından hissedilen bir parametredir. Tat ve koku problemi hem yeraltı suları hem de yüzey sularında görülebilmektedir. Koku ve tat sularda genellikle birlikte bulunur. Bununla birlikte, kokuya neden olmayan, gazlaşmayan bazı maddeler içme suyunda tat hissi oluşturur. İçme suyundaki bu tür maddelerin yönetimi, su kaynaklarının korunması, su arıtma tesislerinin etkin işleyişi ve su temini sürecinin dikkatlice yönetilmesini gerektirir. İçme suyundaki tat ve koku sorunları, etkili bir yönetim ve su kaynaklarının sürdürülebilir korunması ile çözülebilir. Su arıtma tesislerindeki teknolojik yenilikler, çevresel düzenlemeler ve toplumun bilinçlendirilmesi, temiz, sağlıklı ve tat/kokudan arınmış içme suyunun temini için önemlidir. Su kaynaklarının korunması ve su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi, gelecek nesillere sağlıklı içme suyu sağlama amacına hizmet eder. Bu çalışmada, içme sularında tat ve koku oluşturan maddelerin kontrolüne odaklanılmış ve bu sorunların nasıl etkili bir şekilde yönetilebileceğini ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: İçme suyu, tat, koku, organik madde

ABSTRACT

Drinking water holds critical importance for human health. However, taste and odor issues in drinking water are significant factors that impact the quality of water. The problems of taste and odor in drinking water are generally associated with the presence of both organic and inorganic substances. Particularly, the sensation of taste arises due to the presence of organic substances, and it is a parameter felt by users. The issues of taste and odor can be observed in both underground and surface waters. Odor and taste are often found together in waters. Nevertheless, some substances that do not cause odor and are non-volatile can create a taste sensation in drinking water. The management of such substances in drinking water requires the careful protection of water sources, the effective operation of water treatment plants, and meticulous management of the water supply process. The problems of taste and odor in drinking water can be resolved through effective management and the sustainable protection of water sources. Technological innovations in water treatment facilities, environmental regulations, and community awareness are crucial for providing clean, healthy drinking water free from taste and odor. The protection of water sources and the development of water treatment technologies serve the purpose of providing healthy drinking water to future generations. This study focuses on the control of substances that cause taste and odor in drinking water and discusses how these issues can be effectively managed

Keywords: Drinking water, taste, smell, organic matter

1. GİRİŞ

Su doğal formunda kokusuzdur. Sudaki kokunun insanlar tarafından fark edilmesi, sudan kaynaklanabilecek zehirlenmeler için ilk ve en önemli korunma yöntemidir.

Sudaki koku; içerisindeki yosun, ot, balık, algler, protozoalar, planktonlar ve diğer mikroorganizmalardan kaynaklanabilir. Ayrıca su topraktan yeraltına geçerken kükürt dioksit, hidrojen sülfür gibi gazların sulara karışmasına bağlı kokular oluşabilir [1].

Bazı organik ve inorganik maddeler (aldehitler, ketonlar, sülfür içeren organik bileşikler, H₂S, CH₄ gibi gazlar) özellikle yeraltı, göl, su hazneleri, kanalizasyonlar gibi kapalı sistemlerde kötü kokuya sebep olurlar.

Koku ve tat, sulara genellikle birlikte bulunur. Yeraltı sularında kokuya daha çok anoksik koşullarda oluşan hidrojen sülfür (H₂S) sebep olmaktadır. Aynı zamanda yeraltı sularının oksijenle fakir oluşundan dolayı yüzey sularına göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan Fe ve Mn, koku ve tat problemlerine neden olabilir [2]. İçme suyunda yosun, ot, katran, balık vb. bitki ve canlılardan kaynaklanan kokular olabilir. Herkesin, sağlıklı, lezzetli, güvenli, fiziki olarak yeterli ve maddi açıdan karşılanabilir suya kavuşma hakkı en temel insan haklarından birisidir. Kalite ve miktar açısından yeterli ve kabul edilebilir özellikteki sular, mevsimlere, yaşanan coğrafik şartlara ve su kaynağının bulunduğu yerleşim yerinin ekonomik durumuna göre değişiklik arz etmektedir. İçme suyunun kaynaktan tüketiciye gelene kadar tat ve kokunun oluşabileceği; içme suyunun sağlandığı rezervuar (kaynak), suyun arıtıldığı arıtma tesisi ve tüketiciye iletiği dağıtım yapısı üç temel noktayı teşkil eder.

Ve bu problemlerin kaynaktan kullanıcıya kadar iyi bir kontrol izleme faaliyeti ile kontrol altına alınması önemlidir. Su; insan faaliyetleri (antropojenik) ve biyolojik faaliyetler (mikroorganizma faaliyetleri) neticesinde kaynaktan kullanıcıya gelinceye kadar değişik noktalarda tat ve koku kirliliğine maruz kalmakta ve suya istenmeyen tat ve koku veren kimyasalların, bileşiklerin (Geosmin ve 2-Metilisoborneol gibi) salınmasına neden olmaktadır.

Mavi-Yeşil Alglerin su kaynaklarında aşırı derecede çoğalmaları dünyada genel bir sorun haline gelmiştir. Değişen iklim şartları, insan faaliyetleri sonucu tarımda kullanılan ilaç ve gübreler neticesinde meydana gelen biyolojik faaliyetler aşırı derecede alg çoğalmalarına neden olmaktadır. Tat ve koku probleminin giderilmesi amacıyla su arıtma tesislerinde; Aktif Karbon Filtrasyonu, Ozonlama, UV (ultra Viyole) dezenfeksiyonu, Membran Teknolojileri (Ters Ozmoz ve Nano Filtrasyon) ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Su sağlayıcılarının, tat ve koku problemi meydana gelmesi durumunda kullanıcıları bilgilendirmesi çok önemli bir husustur. Buna karşın kullanıcılarında, hizmetlerine sunulmuş suyun özellikleri ile ilgili bilgi sahibi olmaları, suyun kalitesi konusunda duyarlılıklarını göstermeleri, su sağlayıcı yetkililerle sürekli temas halinde olmaları, su sağlayıcının problemleri en kısa sürede tespit edip müdahale etmesi ve problemlerin ortadan kaldırması açısından çok önemlidir. Suyun kaynağında ve arıtma sistemlerinde olduğu gibi su iletim/dağıtım yapılarında da mikrobiyolojik faaliyetler, korozyon gibi nedenlerden dolayı tat ve koku problemleri meydana gelebilir. Tat ve koku oluşumuna sebep olan kimyasal madde kaynakları Tablo 1’de verilmiştir.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Tablo 1. Tat ve koku oluşumuna neden olan kimyasal maddeler ve kaynakları

Kimyasal	Tat/Koku	Kaynak
Fenoller ve Klorofenoller	Farmasotik ya da tıbbi bir tat	Fenoller genellikle endüstriyel atık kökenlidir. Klorofenoller ise fenol ve dezenfektan amacıyla kullanılan klorun reaksiyonu sonucu oluşmaktadır.
Demir	Paslı veya metalik tat	Toprakta bulunan mineraller.
Mangan	Paslı veya metalik tat	Toprakta bulunan mineraller.
Hidrojen sülfür	Çürük yumurta kokusu	Yüzey sularında anaerobik mikroorganizmalar veya topraktaki sülfatlar ile üretilmektedir.
Metan gazı	Sarımsak tadı	Organik maddelerin anaerobik koşullarda çürümesi ile oluşmaktadır.
İzobutanol	Tatlı/Meyveli veya malt kokusu	Ozon, klor ve kloraminin dezenfeksiyon yan ürünüdür.
Geosmin	Toprağımsı veya otsu kokular	Aktinomiset, mavi-yeşil alg (siyanobakteri) ve yeşil algler tarafından üretilir.
2-Methylisoborneol(MIB)	Küf kokusu	Aktinomiset ve mavi-yeşil alg (siyanobakteri) tarafından üretilir.
2t, 4c, 7c-decatrienal	Bayat Balık kokusu	Mavi-yeşil alg (siyanobakteri) tarafından üretilir.
Klor	Ağartma, klor veya tıbbi tat ve koku	Dezenfektan olarak klor kullanılmasıyla oluşur.
Kloraminler	Yüzme havuzu, ağartma veya sardunya (tır) çiçeği kokusu	Dezenfektan olarak kloramin kullanılmasıyla oluşur.
Aldehitler	Meyvemsi koku	Dezenfektan olarak ozon kullanılmasıyla oluşur.

2. İÇME SU KAYNAKLARINDA TAT VE KOKU KAYNAKLARI

2.1. Su kaynağında tat ve koku problem

İçme suyu kaynaklarında organik kirliliğin sebeplerinden olan besin maddelerinin aşırı derecede birikmesi ve buna bağlı olarak bazı bakterilerin, mavi-yeşil alglerin ve aktinomiset gibi canlıların aşırı derecede çoğalmaları koku ve tat probleminin en önemli sebeplerindedir. Bu bakterilerin varlığı, suyun kaynağına, çevresel koşullara ve suyun kimyasal yapısına bağlı olarak değişebilir.

2.1.1. Siyanobakteriler

Siyano bakteriler diğer ismiyle mavi-yeşil alglere, besin maddesi olarak zengin ve sığ su rezervlerinde rastlanılmaktadır. Siyanobakteriler, göletler ve diğer su kaynaklarında aşırı çoğalabilirler. Bu durum, suya kötü bir koku ve tat verebilecek toksinleri salmalarına neden olabilir.

2.1.2. Aktinomisetler

Flament ağı oluşturan ve spor üreten prokaryotik bir bakteri türüdür. Bakteriler ve mantarlar arasında geçiş formunda bir türdür. Nemli ortam şartlarında toprakta yaşarlar. Yağmur yağdıktan sonra, ortama salınan koku aktinomiset bakterilerinden kaynaklanır. Bazı biyolojik faaliyetler neticesinde parçalanmış, bozulan alg ve aktinomisetler suda koku oluşumuna neden olabilirler [3].

2.1.3. Mangan Bakterileri

Mangan bakterileri, genellikle yer altı sularında bulunan mangani oksitleyerek çözünmeyen formda çökmesine neden olurlar. Bu çökelti, suya metalik bir tat ve koku katabilir. Demir ve mangan giderimi için farklı yöntemler mevcuttur. Havalandırma, kimyasal oksidasyon, filtrasyon demir mangan giderimi yöntemlerinden bazılarıdır. Sudaki demir oranına göre bu yöntemlerden biri ya da birkaçı tercih edilir.

2.1.4. Demir Bakterileri

Demir bakterileri, demiri oksitleyerek suya çözünmeyen demir parçacıkları eklerler. Bu durum, suya metalik bir tat ve koku verir. Sudaki demir oranının fazla olması suya madeni bir tat verir. TS 266'ya göre içme ve kullanma sularında Fe < 0,2mg/l, Mn < 0,05 mg/l olmalıdır.

2.1.5. Hidrojen Sülfür (H₂S) Oluşturan Bakteriler

Bazı bakteri türleri organik madde çürümesi sırasında hidrojen sülfür (H₂S) gazı üretebilir. Bu gaz, suya karakteristik bir kötü yumurta kokusu ve tat katar.

2.2. Antropojenik tat ve koku kaynakları

Bir insan faaliyeti olan üretim çalışmalarının sonucu olarak endüstriyel atıksular meydana gelmektedir. Oluşan bu atıksuların su kaynaklarına girişim yapmasına bağlı olarak koku ve tat kirliliğine neden olan kimyasallar su ortamına karışmaktadır. Kimyasal maddelerin yaydıkları kokuların konsantrasyon değerleri ile ilgili koku eşik değeri konsantrasyonu (KEK) değerleri laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilmiştir. Tat ve koku kalite ölçümleri için birkaç yönetmelik ve yöntemin dışında fazla bir seçenek yoktur. En yaygın kullanılan yöntem toplam koku numarası (TON) yöntemidir. Seyrelme yapıldıktan sonra kokunun kalıcılığına bakılarak değerlendirme yapılır [4].

2.3. Arıtma sistemlerinden kaynaklanan tat ve koku problemi

Etkili bir arıtma sistemi ile sulardaki bakteriler %99.5 oranında giderilebilir. Ancak bu yeterli olmayıp arkasından dezenfeksiyon yapılmalıdır. Dolayısıyla dezenfeksiyonun verimli olabilmesi için arıtımın etkili olması şarttır [5]. Suda bulunan tat ve koku problemini gidermek için kullanılan dezenfeksiyon yöntemlerinden dolayı da tat ve koku problemleri meydana gelebilmektedir. Özellikle klor ve ozon işlemlerinin sonucunda tat ve koku kaynağı olan dezenfeksiyon yan ürünleri oluşabilmektedir. (Halojenler, klorofenoller, klordioksit gibi)

2.3.1. Halojenler

Suda bulunan klor, brom ve iyot gibi halojenlerin belirli eşik değerlerini geçmesi halinde, su tüketicileri tarafından suda klor veya çamaşır suyu kokusuna benzer kokular hissedilebilir boyutlara gelebilmektedir. Hipokloröz ve hipoklorit iyonunda aynı kokuya neden oldukları görülmüştür [4].

İçme sularında bakiye klor değerinin 0,2-0,5 ppm aralığında tutulması gerekir. Sağlık açısından sorun teşkil etmeyen maksimum bakiye klor değerinin 4-5 ppm olduğu belirtilmiştir [6-7].

2.3.2. Klor

Mikroorganizmaların hücre duvarını parçalayarak gelişme ve çoğalmalarını önler. Çok etkili bir dezenfektandır ancak korozyona neden olur. Korrozif etkisi uygulanan doz miktarının artmasıyla artar. İçme sularına 0,4-0,8 mg/L aralığında uygulanır [8]. Uzun depolanma süreleri klorun aktiflik özelliğinin kaybolmasına neden olur [9, 10].

2.3.2. Klordioksit (ClO₂)

THM'lerin meydana gelmesinde azaltıcı olarak kullanılan klordioksit, çözünebilir metallerin gideriminde de kullanılmaktadır. Koku problemlerini gidermede etkili olan bir dezenfektandır. Ancak son zamanlarda dağıtım hatlarındaki nadir olsada meydana gelen kokuların kaynağı olarak gösterilmektedir [11].

2.3.3. Klorofenoller

Su arıtma tesislerinde arıtma işleminden sonra oluşan dezenfeksiyon yan ürünüdürler. Klor ve fenol bileşiklerinin reaksiyona girmesiyle oluşurlar. Bu bileşik suya farmasötik veya diğer bir tabirle tıbbi bir tat verir. Su arıtma tesisinde klorlama neticesinde meydana gelen tat verici bileşiklerin oluşumunu amonyak yavaşlatmaktadır. Bu yüzden oluşan tat sorunu arıtma tesisinde değilde iletim hattının ucundaki kullanıcı tarafından hissedilmektedir [4].

2.3.4. Kloraminler

Uzun iletim hatlarında bakiye klor sürekliliğini sağlamak için kullanılırlar. Diğer önemli bir avantajı ise, klorlamaya nazaran daha az miktarda dezenfeksiyon yan ürünü meydana getirmesidir. Tat ve koku gideriminde etkili oldukları için kullanılırlar [12].

3. TAT VE KOKU GİDERİMİNDE KULLANILAN ARITMA YÖNTEMLERİ

Su kaynaklarında tat ve koku sorunlarını gidermek için genellikle su arıtma tesislerinde kullanılan yöntemler arasında Kimyasal dezenfeksiyon, Ozonlama, UV dezenfeksiyonu, Aktif karbon uygulamaları, membran teknolojileri ve ileri oksidasyon yöntemleri (Ozon/UV, UV/Hidrojen peroksit) bulunmaktadır [13]. Su arıtma sistemleri, evsel kullanıcılar için de bu tür bakterilerin neden olduğu tat ve koku sorunlarını azaltmada etkili olabilir.

3.1. Ozon

Kuvvetli dezanfektan ve oksitleme özelliğine sahiptir. Onlarca yıldır su arıtımında kullanılan yöntemlerden birisidir. Başta tat ve koku olmak üzere birçok kirliliğin giderilmesinde etkili ve verimli bir şekilde kullanılır. Ozonun kullanılacağı yerde üretildiği anda kullanılması gerekir. Aksi halde kullanılamaz. (Üretildiği anda oksijenlerine ayrılır) Ozon, suda bulunan organik ve inorganik maddelerin okside ederek tat ve koku problemini ortadan kaldırabilir. Klorlama ile giderilemeyen bazı mikroorganizmalar ozonla etkisiz hale getirilir [12]. Organik maddenin bulunduğu sulara ozon uygulandığında, çok sık görülen dezenfeksiyon yan ürünlerinden THM oluşur. Ozon etkili bir dezenfektan olmasına karşın şebeke sonuna kadar kalıcı etki sağlamaz. Bu sebeple şebekedeki kirlenmeyi önlemek için kullanılan bir dezenfektan değildir.

3.2. UV (Ultra Viyole) Dezenfeksiyon

UV ışığı, su içinde bulunan mikroorganizmaların DNA'sını bozarak öldürür ve böylece suyu dezenfekte eder. Bu, su kaynaklarından kaynaklanan mikrobiyolojik tat ve koku sorunlarını gidermeye yardımcı olabilir. Su sıcaklığı ve pH, UV dezenfeksiyonunda etkili değildir. Zararlı dezenfeksiyon yan ürünü meydana getirmediği için suda tat ve koku oluşmaz [8, 14].

3.3. UV-Hidrojen peroksit Oksidasyonu

Bu birleşik oksidasyon yöntemi, geosmin ve 2-MIB gibi koku ve tat kaynağı metabolitlerin kullanımında çok fazla tercih edilemez ancak çok etkili bir yöntemdir. 254 nm den küçük dalga boylarında

uygulanan UV ışığı ile geosmin giderimi çok iyi sonuçlar vermektedir. UV ışınlarının hidrojen peroksitle desteklenmesiyle giderim verimi artmaktadır [3].

3.4. UV-Ozon Oksidasyonu

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde ozon ve UV ışınlarının birlikte kullanıldığında harcanan ozon miktarının, ozonun yalnız kullanılması durumuna kıyasla %20 azaldığı görülmüştür. Yani tat ve koku oluşturan bileşiklerin gideriminde UV-Ozon birleşik yöntemi ile %20 oranında ozon tasarrufu sağlanmıştır [15].

3.5. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Bu yöntem ile içilebilir sulara tat ve kokuya sebep olan bileşikler ile kirlilik yaratan organik maddeler giderilebilir. Bunun yanında alg toksinleri, organik maddeler ve sağlığa zararlı birçok bileşiği gidermede kullanılan yaygın ve etkin bir yöntemdir [13].

3.5.1. Aktif Karbon Filtreleme

Aktif karbon filtreleme yöntemi ile suya uygulanan aktif karbon, su içerisindeki organik maddeleri absorbe ederek tat ve koku sorunlarını giderir. Aktif karbon filtreler, ev tipi arıtma sistemlerinde kullanılır.

3.5.2. Karbon Filtrasyonu

Su içinde bulunan organik maddeleri ve koku oluşturan bileşenleri absorbe eden karbon filtreler kullanılabilir. Bu filtreler genellikle evsel su arıtma sistemlerinde bulunur.

3.5.3. Değişken Hızlı Karbon Filtreler

Bu filtreler, suyun akış hızına göre değişen oranlarda aktif karbon kullanarak tat ve koku sorunlarını gidermeye yardımcı olabilir.

3.5.4. Toz Aktif Karbon (TAK)

Uygun dozda, uygun karıştırma ve bekletme sürelerinde oldukça verimli sonuçlar elde edilen bir yöntemdir. Son yıllarda nano filtrasyon ve ultra filtrasyon gibi membran teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Tüm membran sistemlerinde TAK kullanılmaz. Çünkü hepsiyle uyumlu değildir. Uyumlu olanlarda oldukça az sayıdadır.

Kullanılacak TAK miktarında suda bulunan organik madde miktarına göre değişiklik gösterir. Tat ve koku kontrolünde 2-20 mg/l aralığında Tak kullanılır. Tat ve kokunun ağır olması ve organik kimyasal maddelerin suya karışması söz konusu ise bu miktar 100 mg/l ye kadar çıkabilir [16].

3.5.5. Granüler Aktif Karbon ile giderim (GAK)

Su kaynaklarında meydana gelmiş koku problemleri, granüler aktif karbon sistemleri ile etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Aktif karbon yataklarının kullanım süresi, arıtılacak sulara kirli türleri ve konsantrasyonları ile istenilen çıkış değerleri GAK'un kullanımında etkili olan parametrelerdir. GAK'un tat ve koku problemine neden olan geosmin ve 2-MIB'in gideriminde etkili olduğu görülmüştür [17].

3.6. Kimyasal Dezenfeksiyon

Klor ve ozonun bakteri ve organik maddeleri okside etmek amacıyla kullanılmaları durumunda, bakteriler öldürülerek, organik maddelerde oksitlenerek su ortamından uzaklaştırılır. Böylelikle tat ve koku problem sorunu giderilmiş olur. Suyun kimyasal olarak dezenfeksiyonunda en çok klor ve ozon yöntemleri kullanılır [1].

3.7. Membran Teknolojileri

Ters ozmoz ve Nano filtrasyon gibi membran teknolojileri, suyun içindeki partikül maddelerin ve moleküllerin geçişini kontrol eder. Buda tat ve koku problemlerini azaltabilir. Hastalık yapıcı mikroorganizmaların, su içinde çözünen maddelerin ve makro moleküllerin giderilmesinde ters ozmoz, nano filtreler ve bazı ultra filtrasyon yöntemleri başarıyla kullanılmaktadır. Su yumuşatma ve çözünmüş maddelerin gideriminde nano filtreler fazlaca kullanılan, tercih edilen yöntemlerdendir [18]. Ters

ozmosun çözülmüş organikleri gidermedeki avantajı, diğer demineralizasyon tekniklerinden daha az seçici olmasıdır [19].

4. İLETİM HATLARINDA KOKU GİDERİMİ

İletim ve dağıtım sistemine organik madde girişini engellemek, etkili ve uygun miktarlarda dezanfektan madde seçimi yapmak ve iletim hatlarında tat ve koku problemlerine meydan vermeyecek malzeme seçilmesi ve uygun şekilde inşa edilmesi çok önemlidir [20]. Klasik dezenfeksiyon yöntemleri yerine ozon, UV ışınları, ters ozmoz, nano filtrasyon, ileri oksidasyon teknikleri gibi alternatif yada tamamlayıcı prosesler kullanılabilir. Kimyasal dezenfeksiyon yöntemlerinin yukarıda belirttiğimiz yöntemlerle birlikte kullanılması kimyasal dezenfeksiyonunun verimini arttırmaktadır. Şebek hatlarındaki kullanılan boru malzemesinin türü ve monte edilme şekli, bakteriyel faaliyetleri engelleyici dezenfeksiyon işlemini ise kolaylaştırıcı tarzda olmalıdır [21].

4. SONUÇLAR

Suların tat ve koku sorunları, günlük yaşantımızda karşılaştığımız önemli konulardan biridir. Ancak, bu sorunlarla başa çıkmak ve temiz, lezzetli su tüketmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu makalede, suyun tat ve koku problemlerinin nedenlerini anladık ve çeşitli su arıtma yöntemlerini inceledik. İçme suyundan başlayarak arıtma tesislerinde ve suyun kullanıcıya ulaştırıldığı dağıtım yapılarında tat ve koku problemlerine neden olabilecek noktalar, çok iyi hazırlanmış kontrol ve izleme mekanizmalarıyla takip edilmeli ve acil müdahale ile sorunun kullanıcıya ulaşmadan giderilmesi sağlanmalıdır. Su kaynağına, her türlü kirleticinin girişinin kontrol altına alınarak engellenmesi gerekir. Bu yeterli olmazsa arıtma sistemleri vasıtasıyla, uygun proses ve yöntemlerle tat ve koku giderimi sağlanmalıdır. Son aşamada şebeke hatlarında oluşabilecek mikrobiyal faaliyetlerden ve korrozif etkilerden kaynaklı tat ve koku problemleri çözüme kavuşturulmalıdır.

Sonuç olarak, suyun kalitesini artırmak için etkili adımlar atmak oldukça önemlidir. Su arıtma sistemleri, filtreleme yöntemleri ve su kaynağına dikkat etmek, içme suyumuzun lezzetli ve temiz olmasını sağlayabilir. Ayrıca, yerel su tedarikçilerinin sağladığı raporları takip etmek ve su kalitesi hakkında bilgi sahibi olmak da önemlidir.

Unutulmamalıdır ki temiz su içmek, genel sağlığımız için kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle, suyumuzdaki tat ve koku sorunlarına karşı bilinçli ve etkili çözümler bulmak, sağlıklı bir yaşam sürmek için atılacak önemli adımlardan biridir.

5 KAYNAKLAR

- [1] Oğur, R., Tekbaş, Ö.F., Hasde, M., İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması, 1-21, Ankara , 2004.
- [2] Çakmıkcı M., Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, “İçme suyu Arıtımında Tat ve Koku Giderimi , İSKİ, 2018.
- [3] Fakıoğlu, M., Karpuzcu, M. E., Öztürk İ., “İçme sularında alg kaynaklı tat ve koku sorununun değerlendirilmesi”, Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 24(6), 1141-1156, 2018
- [4] Faust SDA, Osman M. Chemistry of Water Treatment. New York, USA, Lewis Publishers, 1998.
- [5] Sünter, A. T., “İçme ve Kullanma Sularının Arıtılması ve Dezenfeksiyonu”. On Dokuz Mayıs Üniversitesi Tıp Fakültesi, Halk Sağlığı Anabilim Dalı, Samsun, Türkiye, 2009.
- [6] World Health Organization., “Chlorine in Drinking Water”. Geneva, France, 2003.
- [7] US Environmental Protection Agency., “National Primary Drinking Water Regulations”. 2002.
- [8] Oğur, R., Tekbaş, Ö.F., Hasde, M., Klorlama Rehberi (İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması), Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Halk Sağlığı Anabilim Dalı, Ankara.2004.
- [9] Aieta, E.M., Berg, J.D., A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. J. Amer. Water Works Assoc., 78, 6, 62-72.1986.
- [10] Deininger, R. A., Ancheta, A., Ziegler, A., Chlorine dioxide, Paper presented at the PAHO. Symposium: Water Quality: Effective Disinfection.1998.

- [11] American Water Works Association. "Distribution Generated Taste and Odor Phenomena". Colorado, USA, AWWA Research Foundation, 2002.
- [12] Camel, V., & Bermond, A. (1998). The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water research*, 32(11), 3208-3222.
- [13] American Water Works Association. *Water Treatment Plant Design*. New York, USA, McGraw-Hill, 2012.
- [14] Okpara, C.G., Oparaku, N.F., Ibeto, C.N., An overview of water disinfection in developing countries and potentials of renewable energy, *J. Environ. Sci. Technol.*, 4: 18-30.2011.
- [15] Kato, M., "The further development in ozone application technology in potable water: ultraviolet or ultra-sonic assisted ozonation". *Water Supply*, 6(349), 1983.
- [16] Toröz, İ., Alp, K., Karpuzcu, E., Fakıoğlu, M., "İSKİ Su Arıtma Tesislerinde (SAT) Organoleptik Parametrelerde İyileştirme ve Suyun İçilebilirliğinin Arttırılmasının Araştırılması". *Arıt Çevre Teknolojileri*, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [17] Srinivasan R, Sorial GA., "Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review". *Journal of Environmental Sciences*, 23(1), 1-13, 2011.
- [18] Allgeier, S., *Membrane Filtration Guidance Manual*. Office of Water, United States Environmental Protection Agency. 2003.
- [19] Metcalf&Eddy., *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*, Third Edition, M.C. Graw Hill, California, USA. 1991.
- [20] Zhou X. "An ignored and potential source of taste and odor (T&O) issues-biofilms in drinking water distribution system (DWDS)". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(9), 3537-3550. 2017.
- [21] Türetgen, İ., *Su şebeke Sistemlerinde Mikrobiyal Biyofilm Tabakası*, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, Sayı 92, 29-32.2006.

SİVAS İLİNDE SIFIR ATIK UYGULAMALARININ DÖNGÜSEL KAZANIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ
EVALUATION OF CIRCULAR RECOVERY OF ZERO WASTE PRACTICES IN SİVAS PROVINCE

Furkan YILDIZ

¹*Çevre Mühendisi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Sivas, Türkiye*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0001-1153-0491>*

Fuat ÖZYONAR

²*Prof. Dr, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Sivas, Türkiye*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6772-8010>*

ÖZET

Sıfır Atık, yaklaşımı döngüsellğe dayalı bir kaynak ve atık yönetimidir. Sürdürülebilir tüketim alışkanlıkları ile üretimi teşvik eder ve kaynakların verimli kullanılmasını destekler. Sıfır atık, israftan kaçınmayı ve atığın önlenmesini, azaltılmasını, yeniden kullanılmasını ve geri dönüştürülmesini savunan bir sistemdir. Böylece sosyal dayanışmanın geliştirilmesi de dahil olmak üzere olumlu sosyo-ekonomik sonuçlara ulaşılmasına yardımcı olabilir. Kağıt, ahşap, plastik, cam, kompozit, metal, bitkisel atık yağ, elektronik ve atık pil sıfır atık yönetimi kapsamındaki atık türleridir. Ülkemizde 2019 yılından itibaren Sıfır Atık Yönetmeliği ile beraber Sıfır Atık sistemine geçmek yasal zorunluluk olmuştur. Sivas ili genelinde de Sıfır Atık projelerinde uygulamaya geçilmiş ve bu çalışmada 2018-2023 yılları arasında gerçekleştirilen bu projelerin sayısı ve döngüsel olarak doğal kaynaklar-çevresel açılardan kazanımlar incelenmiştir. Sivas ilinde sıfır atık projesine şu ana kadar toplam olarak 1.333 kurum ve kuruluş katılmıştır. 2018 ve 2023 yılları arasında toplamda yaklaşık olarak 2.014 ton atık plastik, 5.833 ton atık kağıt, 35 ton atık pil, 42 ton atık motor yağı, 2.539 ton elektrikli ve elektronik atık, 103 ton bitkisel atık yağ, 11.268 ton atık metal, 39 ton atık cam ve toplamda 21.840 ton atık toplanmış ve döngüsel kazanımı sağlanmıştır. Bu kazanımlar ile; 53.559 m³ atık depolama alanı tasarrufu, 42.776.105 kwh enerji tasarrufu, 2.187 ton sera gazı, 5.251.555 lt petrol, 99.154 adet ağaç, 163.313 m³ su tasarrufu, 30 lt baz yağ, 16.472 ton hammadde ve 103.191 lt biyodizel döngüsel kazanımı sağlanmıştır. Ayrıca Sıfır atık farkındalığının artırılması amacıyla kurum ve kuruluşlar aracılığıyla 190.325 kişiye eğitim verildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sıfır atık, Döngüsel Kazanım, Sivas

ABSTRACT

Zero Waste is a resource and waste management approach based on circularity. It encourages production with sustainable consumption habits and supports the efficient use of resources. Zero waste is a system that advocates avoiding waste and preventing, reducing, reusing and recycling waste. Thus, it can help achieve positive socio-economic outcomes, including improving social solidarity. Paper, wood, plastic, glass, composite, metal, waste vegetable oil, electronics and waste batteries are the types of waste within the scope of zero waste management. In our country, it has become a legal obligation to switch to the Zero Waste system with the Zero Waste Regulation since 2019. Zero Waste projects were implemented throughout Sivas province, and in this study, the number of these projects carried out between 2018 and 2023 and the gains in terms of natural resources and environmental aspects were examined cyclically. A total of 1,333 institutions and organizations have participated in the zero waste project in Sivas province so far. Between 2018 and 2023, a total of approximately 2,014 tons of waste plastic, 5,833 tons of waste paper, 35 tons of waste batteries, 42 tons of waste engine oil, 2,539 tons of electrical and electronic waste, 103 tons of waste vegetable oil, 11,268 tons of waste metal, 39 tons of waste. Glass

and a total of 21,840 tons of waste were collected and recycled. With these gains; 53,559 m³ of waste storage space was saved, 42,776,105 kWh of energy was saved, 2,187 tons of greenhouse gases, 5,251,555 lt of oil, 99,154 trees, 163,313 m³ of water were saved, 30 lt of base oil, 16,472 tons of raw materials and 103,191 lt of biodiesel were saved. Additionally, it was observed that 190,325 people were trained through institutions and organizations in order to increase zero waste awareness.

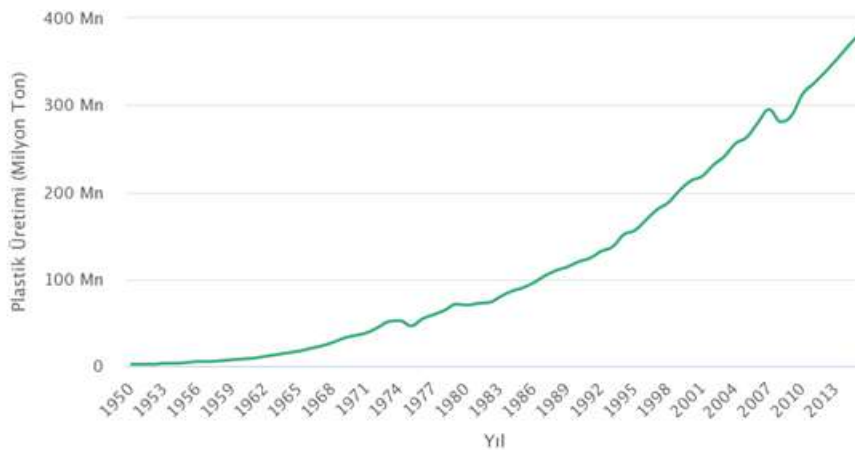
Keywords: Zero waste, Circular Recovery, Sivas

1. GİRİŞ

Sanayi devrimi ile birlikte seri üretime geçen endüstri dalları, kendilerine has üretimlerinden kaynaklı atıklarının yanısıra piyasaya sürme ve tüketicinin kullanımı sonucunda da birçok katı sıvı veya gaz atığı atmosfere, toprağa veya su ekosistemine vermektedir. Endüstriyel üretim; demir-çelik, konfeksiyon, otomotiv, gıda, askeri, maden ve kimya endüstrisi gibi kollara ayrılarak irdelendiğinde, üretimden nihai tüketiciye kadar olan süreçte oluşan atıkları tespit etmek teorik olarak kolaylaşmaktadır. Tüm bu üretim, piyasaya sürme ve tüketim süreçleri düşünüldüğünde satın aldığımız her bir ürünün tamamı atık olarak topraklarımıza denizlerimize ve atmosfere karışmaktadır. Sıfır atık sisteminin temel prensibi, endüstrinin akıl almaz boyutlara ulaşan hızıyla doğru orantılı olarak büyüyen atık dağlarının dünyaya olan yıkıcı etkisini ortadan kaldırmaktır. Nitekim aşağıdaki şekil son 70 yıllık bir dönemde plastik üretiminin yüzlerce kat arttığını göstermektedir. 1990 yılında yaklaşık 100 milyon ton olan dünyadaki plastik üretimi günümüzde 400 milyon tona yaklaşmıştır. Dünya nüfus artış hızından çok daha hızlı bir şekilde artış hızına sahip plastik üretimi bugün okyanusların en ücra köşelerindeki canlıların vücutlarında rastlanan mikroplastiklerdende anlaşılacağı üzere tüm canlılar için büyük sağlık problemlerine kapı aralamaktadır.

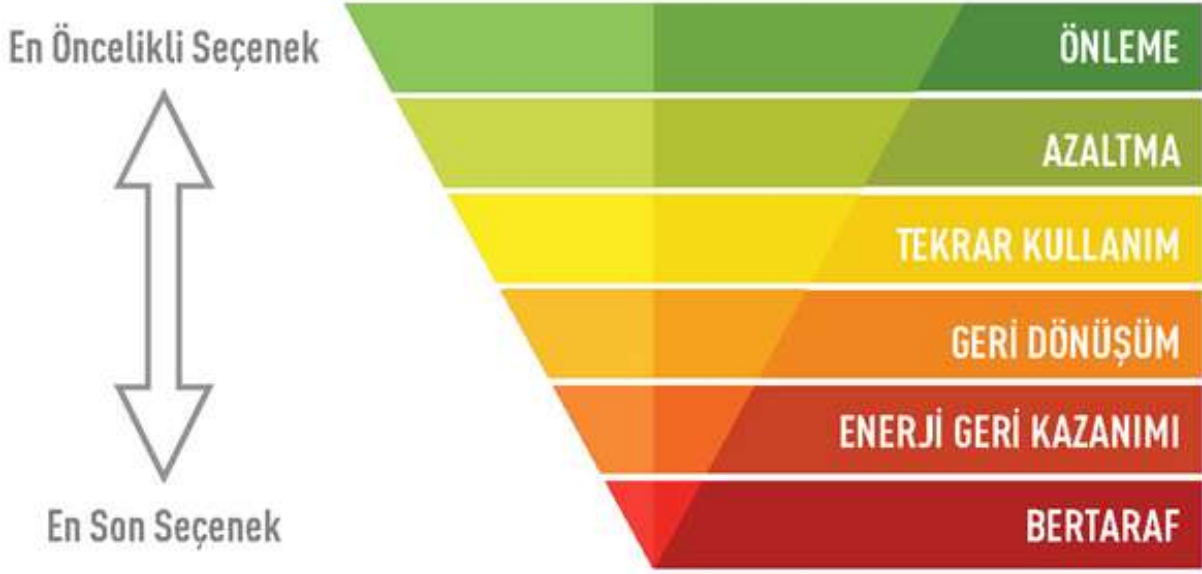
Plastiğin yanısıra kağıt, ahşap, cam, kompozit, metal, bitkisel atık yağ, elektronik ve atık pillerde atık dağlarında toprağa veya sulara karışmakta, tüm ekosistemi kanserli hücreler gibi tehdit etmektedir.

Ülkemizde sıfır atık uygulamalarını incelediğimizde merkezi bir yönetimin koordine ettiği ancak her bir bireye kadar ulaşan ve sorumluluk veren bir hareketten söz edebiliriz.



Şekil 1.1. Dünyada Plastik Üretimi (URL-1)

Sıfır atık hiyerarşisinde her ne tekrar kullanım, geri dönüşüm ve enerji kazanımı öne çıkıyor olsa da azaltma ve önleme sıfır atık hiyerarşisinin en üst ve en etkili basamağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın 'azaltma ve önleme' basamaklarında somut olarak veritabanında kayıt altına alması ve denetim mekanizmasını geliştirmesi sıfır atık idealine ulaşmaya katkı sağlamaktadır.



Şekil 1.2. Sıfır Atık Hiyerarşisi (URL-2)

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2017 yılında faaliyete başlayan sıfır atık sistemine veri girişi kurumların belirlediği odak noktaları tarafından yapılmaktadır. Bu veriler atık geçici depolama alanı, eğitim, kompost, toplanan atık ve yerleştirilen ekipman başlıklarından oluşmaktadır. Eğitim başlığı altında; verilen eğitimin hedef kitlesi (personel, öğrenci, vatandaş, kurum temsilcileri) eğitim tarihi, katılımcı sayısı ve eğitim içeriği yer almaktadır.

Toplanan atık başlığı altında; atık teslim tarihi, atık türü ve miktarı bilgileri yer almaktadır. Yerleştirilen ekipman başlığı altında; ekipman sayısı ve ekipman türü, (kumbara, konteyner) ekipmanın bölme sayısı ile bölmelerin hangi atık türü için ayrıldığı bilgileri yer almaktadır. Kompost başlığı altında; besleme tarihi, elde etme tarihi, kompost yöntemi (açık alan, makine), beslenen miktar, elde edilen kompost miktarı, kapasite (lt/hafta) bilgileri yer almaktadır. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın uhdesinde yürütülen sıfır atık sistemi faaliyetleri, sisteme kayıtlı kurumlarda yetkilendirilen sorumlu personeller tarafından faaliyet girişleri yapılarak kayıt altına alınmaktadır. Bu çalışmada Sivas Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü'nden elde edilen ve yukarıda zikredilen sıfır atık verileri ile toplanan atıkların dögüsel kazanımları sunuldu.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sıfır atık bilgi sisteminden alınan Sivas iline ait ilçe bazlı veriler aşağıdaki tablo 3.1'de sunulmuştur. Tablodaki veriler 2018-2023 yıllarını kapsamaktadır.

Tablo incelendiğinde Sivas il merkezi ve ilçelerinde sıfır atık projesi kapsamında; sisteme geçen kurum sayısı, eğitim verilen kişi sayısı, birinci sınıf atık getirme merkezi sayısı, ikinci sınıf atık getirme merkezi sayısı, üçüncü sınıf atık getirme merkezi sayısı, mobil atık getirme merkezi sayısı, kumbara, konteyner, geçici atık depolama alanı, kompost tesisi sayıları, elde edilen kompost miktarı, çalışan sayısı ve öğrenci sayısı verilerini görmekteyiz. Ayrıca Sivas İli genelinde 3 adet mahalli idareler atık getirme merkezi, 1 adet AVM atık getirme merkezi, 1 adet organize sanayi bölgesi atık getirme merkezi ve 1 adet üniversite atık getirme merkezi bulunmaktadır.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Tablo 3.1. İlçe ve Merkez İlçe Bazında Sıfır Atık Raporu (URL-3)

İlçe	Sisteme Gecen Kurum Sayısı	Eğitim Verilen Kişi Sayısı	Birinci Sınıf Atık Getirme Merkezi	İkinci Sınıf Atık Getirme Merkezi	Üçüncü Sınıf Atık Getirme Merkezi	Mobil Atık Getirme Merkezi Sayısı	Kumbara Sayısı	Konteyner Sayısı	Geçici Atık Depolama Alanı Sayısı	Kompost Tesis Sayısı	Elde Edilen Kompost Miktarı	Çalışan Sayısı	Öğrenci Sayısı
MERKEZ	1094	149245	1	1	2	1	3064	852	443	0	21692	63217	184915
ŞARKIŞLA	155	6573	1	0	0	0	394	523	76	0	131	2134	12938
YILDIZELİ	160	4101	0	0	0	0	225	61	52	0	4	1572	9191
SUŞEHRİ	109	6444	0	0	0	0	263	25	39	0	17	1427	5484
ZARA	95	3374	0	0	0	0	239	1966	44	0	16	1079	6089
KANGAL	106	3013	1	0	0	0	178	44	53	0	11	2304	3432
DİVRİĞİ	87	3090	0	0	0	0	174	61	30	0	0	1965	2737
GÜRÜN	81	2784	0	0	0	0	177	20	52	0	72	814	3517
GEMEREK	120	2361	0	0	0	0	150	34	43	0	44	989	3460
ALTINYAYLA	60	1405	0	0	0	0	103	12	30	0	21	620	3026
ULAŞ	64	1368	0	0	0	0	182	205	20	0	1	955	2100
HAFİK	61	2330	0	0	0	0	104	7	26	0	0	596	1521
KOYULHİSAR	55	1203	1	0	0	1	110	375	24	0	1	660	1471
İMRANLI	57	948	0	0	0	0	80	11	11	0	0	580	1241
AKINCILAR	26	605	0	0	0	0	47	7	13	0	85	174	987
DOĞANŞAR	43	519	0	0	0	0	21	6	4	0	0	322	476
GÖLOVA	30	317	0	0	0	0	38	0	10	0	10	220	408
TOPLAM	2.150	189.680	4	1	2	2	5.546	4.209	967	-	22.105	79.628	242.993

Aşağıdaki tabloda 2018 ile 2023 yılları arasında Sıfır Atık Projesi kapsamında Sivas İlinde toplanan atık türlerinin miktarları ve bunların dögüsel kazanımları gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Atık Türü Bazında Kazanım Miktarı (URL-4)

Kazanım Raporu		
Atık	Miktar	Kazanım
Atık Plastik	2.001.431 Kg	Atık Depolama Alanı Tasarrufu 5.004 m ³
		Enerji Tasarrufu 11.556.263 KWh
		Sera Gazı 82.059 Kg
		Petrol 5.219.732 L
Atık Kağıt	5.774.278 Kg	Ağaç 98.163 Adet
		Atık Depolama Alanı Tasarrufu 14.436 m ³
		Enerji Tasarrufu 23.674.540 KWh
		Su Tasarrufu 161.680 m ³
		Sera Gazı 1.022.047 Kg
Atık Piller	35.010 Kg	Atık Depolama Alanı Tasarrufu 81 m ³
Atık Motor Yağı	42.106 Kg	Baz Yağ 30 L
Elektrikli ve Elektronik Atıklar	2.538.788 Kg	Hammadde 1.777 Ton
Bitkisel Atık Yağ	103.116 Kg	Biyodizel 103.116 L
Atık Metal	11.267.518 Kg	Atık Depolama Alanı Tasarrufu 33.803 m ³
		Hammadde 14.648 Ton
		Enerji Tasarrufu 7.233.747 KWh
		Sera Gazı 1.070.414 Kg
Atık Cam	38.898 Kg	Atık Depolama Alanı Tasarrufu 58 m ³
		Hammadde 47 Ton
		Enerji Tasarrufu 1.634 KWh
		Sera Gazı 1.167 Kg

Toplanan 2.001.431 kg plastikten 5.004 m³ atık depolama alanı, 23.674.540 kwh enerji, 82.059 kg sera gazı, 5.219.732 l petrol tasarrufu yapılmıştır. Toplanan 5.774.278 kg atık kağıttan 98.163 adet ağaç, 14.436 m³ atık depolama alanı, 23.674.540 kwh enerji, 161.680 m³ su ve 1.022.047 kg sera gazı tasarrufu yapılmıştır. 35.010 kg atık pil ise 81 m³ atık depolama alanı tasarrufu sağlamıştır. 42.106 kg atık motor yağı ile 30 litre baz yağ, 2.538 ton elektrik ve elektronik atık ile 1.777 ton hammadde, 103 ton bitkisel yağ ile 103.116 litre biyodizel tasarrufu sağlanmıştır. 11.267 ton atık metal sisteme girmiş ve 33.803 m³ atık depolama alanı, 14.648 ton hammadde, 7.233.747 kwh enerji, 1.070.414 kg sera gazı döngüsel kazanımı gerçekleşmiştir. Aynı şekilde toplanan atık cam miktarı 38.898 kg olmakla birlikte 58 m³ atık depolama alanı, 47 ton hammadde, 1.634 kwh enerji, 1.167 kg sera gazı döngüsel kazanımı gerçekleşmiştir.

Tüm atık türlerinin döngüsel kazanımları kümülatif olarak ele alırsak 2.180.245 kg atık toplanmış, 53.382 m³ atık depolama alanı, 47 ton hammadde, 5.219.732 litre petrol, 161680 m³ su, 42.466.184 kwh enerji, 2.175.687 kg sera gazı, 30 litre baz yağ, 5.219.732 litre petrol, 98.163 adet ağaç, 103.116 litre biyodizel kazanımı elde edilmiştir. Bu kazanımlar aşağıda tablo halinde gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Toplam Kazanım Miktarı (URL-5)

Atık	Miktar	Kazanım
Toplam Atık	2.180.245 Kg	Atık Depolama Alanı Tasarrufu 53.382 m ³
		Hammadde 47 Ton
		Petrol 5.219.732 L
		Su Tasarrufu 161680 m ³
		Enerji Tasarrufu 42.466.184 KWh
		Sera Gazı 2.175.687 Kg
		Baz Yağ 30 L
		Petrol 5.219.732 L
		Ağaç 98.163 Adet
		Biyodizel 103.116 L

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Türkiye'deki belediyelerde toplanan kişi başı günlük ortalama atık miktarı 1,16 kg olarak hesaplanmıştır. ve TÜİK verilerine göre Sivas İli nüfusu 634.924 kişidir. Bu verilere göre 2018-2023 yılları arasında Sivas İli genelinde yaklaşık 1.300 kiloton atık oluşmaktadır. Sıfır atık kapsamında 5 yıllık süre içerisinde yaklaşık olarak 2.180 ton atık toplanılmıştır. Bu atıkların il genelinde elde edilen atık miktarına oranladığımızda yaklaşık olarak % 0,17 si geri dönüştürüldüğü hesaplanmaktadır. Ancak TÜİK'in belediye istatistik raporlarına göre geri kazanım tesislerine gönderilen atık oranı % 12,3 olarak hesaplanmıştır (URL-6). Sivas İlinde bu oranın oldukça düşük çıktığı görülmektedir. Bu durumun sebepleri, sıfır atık sistemine kurum ve kuruluşların geçiş takvimi sürecinin devam etmesi, cadde ve sokaklarda yeteri kadar atıkları türlerine göre ayrı toplama kumbara veya konteynerlerinin olmaması, büyük miktarda geri kazanılabilir atığın belediyenin evsel atık depolama alanına götürülmesi yer almaktadır.

5. KAYNAKLAR

12.07.2019 tarihli ve R.G. 30829 sayılı Sıfır Atık Yönetmeliği

02.04.2015 tarihli ve R.G. 29314 sayılı Atık Yönetimi Yönetmeliği

(URL-1) <https://www.verikaynagi.com/genel/plastikler-cevreyi-ne-olcude-kirletiyoruz/> Erişim tarihi: 20.11.2023

(URL-2) <https://osmaniye.csb.gov.tr/sifir-atik-nedir-i-104533> Erişim tarihi: 20.11.2023

(URL-3) <https://sifiratikbilgisistemi.csb.gov.tr/rapor/ilbazindasifiratikbilgiraporu/0> Erişim tarihi: 21.11.2023

(URL-4) <https://sifiratikbilgisistemi.csb.gov.tr/rapor/yilliksifiratikraporu/0> Erişim tarihi: 21.11.2023

(URL-5) <https://sifiratikbilgisistemi.csb.gov.tr/rapor/yilliksifiratikraporu?bitTarih=2023-1231&basTarih=2017-08-09&ilId=58&ilceId=-1&kurumTurId=-1&uygulamaAlaniId=-1> Erişim tarihi: 21.11.2023

(URL-6) <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Belediye-Atik-Istatistikleri-2018-30666> Erişim tarihi: 30.11.2023

**SOĞUK PRES YAĞ ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ
EVALUATION OF COLD PRESS OIL WASTES**

Dr. Öğr. Üyesi Tuğba DEDEBAŞ

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bolvadin Meslek Yüksekokulu,

Gıda Teknolojisi Bölümü, Afyonkarahisar.

Doç. Dr. Meryem GÖKSEL SARAÇ

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sosyal Bilimler Meslek Yüksekokulu,

Ote, Lokanta ve İkram Hizmetleri Bölümü, Aşçılık Programı, Sivas

ÖZET

Son yıllarda gıda işlemeden kaynaklanan kalıntıların değerlendirilmesine artan bir ilgi vardır. Birçok gıda işleme tesisinde gıdaların işlenmesi sırasında oluşan atıkların büyük bir kısmı düşük teknolojik işlemler ile bertaraf edilmeye çalışılmaktadır. Fakat işleme atıkları, diyet lifi, antioksidanlar, uçucu yağ asitleri, antimikrobialler, mineraller gibi besinsel ve fonksiyonel özelliklerinden sahip değerli bileşiklerin kaynaklarıdır. Bu atıklardan özellikle yağ ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan soğuk ekstraksiyonundan sonra elde edilen yağ keki, potansiyel olarak zengin besin bileşimine rağmen gözden kaçan bir yan üründür. Tohum yağı üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen yağ keki hammaddenin yaklaşık %10 ila 30`nu oluşturmaktadır ve küçük bir miktarı gübre olarak kullanılması dışında çoğu unutulmaktadır. Soğuk preslenmiş yağ eldesi sırasında çözücü kullanılmadığından dolayı yağ keki yüksek protein ve karbonhidrat içermesi nedeniyle potansiyel bir gıda bileşenleri kaynağı olarak kabul edilebilmektedir. Bununla birlikte, yağ üretiminin yan ürünleri aşırı sıcaklığa ve kimyasallara maruz kalmadığından dolayı fenolik asitler ve flavonoidler gibi ikincil metabolitleri de içermektedir. Bu nedenle farklı gıda ürünlerinin zenginleştirilmesi, fonksiyonel gıda üretiminde ve diyet lifi gibi farklı gıda bileşenleri üretimi için bir kaynak olarak kullanılabilirler. Bu çalışmada soğuk pres yağ üretimi sonucunda elde edilen yağ kekinin kullanım olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Soğuk presleme, Yağ keki, Değerlendirme yöntemleri

ABSTRACT

In recent years there has been increasing interest in the evaluation of residues from food processing. In many food processing facilities, most of the waste generated during food processing is tried to be eliminated with low-tech processes. But processing wastes are sources of valuable compounds with nutritional and functional properties such as dietary fiber, antioxidants, volatile fatty acids, antimicrobials, minerals, etc. The oil cake obtained from these wastes, especially after cold extraction, which is one of the oil extraction methods, is an overlooked by-product despite its potentially rich nutritional composition. The oil cake obtained as a by-product during seed oil production constitutes approximately 10 to 30% of the raw material, and most of it is forgotten, except for a small amount of it being used as fertilizer. Since no solvents are used during the production of cold pressed oil, the oil cake can be considered a potential source of food ingredients due to its high protein and carbohydrate content. However, by-products of oil production also contain secondary metabolites such as phenolic acids and flavonoids since they are not exposed to extreme temperatures and chemicals. Therefore, they can be used as a source for the fortification of different food products, in the production of functional foods and for the production of different food ingredients such as dietary fibre. In this study, it was aimed to investigate the usage possibilities of the oil cake obtained as a result of cold press oil production.

Keywords: Cold pressed, Oil cake, Evaluation methods

GİRİŞ

Yenilebilir yağlar, steroller, tokoferoller ve doymamış yağ asitleri gibi yüksek miktarlarda biyoaktif bileşikler içerebilen, her yerde bulunan diyet bileşenlerini içerir ve eski çağlardan beri fonksiyonel gıda bileşenleri/takviyeleri olarak kullanılır. Çeşitli yenilebilir yağlar bitkilerin tohum, yaprak ve çiçek gibi organlarından solvent ekstraksiyonu, ultrason destekli ekstraksiyon basınçlı sıvı ekstraksiyonu, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, enzim destekli ekstraksiyon, mikrodalga bazlı solvent ekstraksiyonu, soğuk ve sıcak presleme gibi farklı ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilmektedir (Karaman ve ark.,2015; Dursun Çapar ve ark., 2021; Hijazi ve ark., 2022). Tüketicilerin doğal ve güvenli gıda ürünlerine olan talebi nedeniyle soğuk preslenmiş yağlar piyasada giderek daha fazla talep görmeye başlamıştır. En eski yağ çıkarma yöntemlerinden biri olan soğuk presleme tekniğinde düşük düzeyde ısı işlem uygulanarak vidalı ve hidrolik preslerin yardımıyla yağ eldesi sağlanmaktadır. Soğuk presleme yöntemi diğer yağ çıkarma yöntemlerine göre basit, ekolojik bir işlemdir ve fazla enerji gerektirmez. Soğuk pres yağ üretimi sırasında kimyasal çözüngenlerin kullanılmaması nedeniyle yapısından biyoaktif bileşenler yağın yapısında korunmaktadır. Bu nedenle soğuk presleme yöntemiyle elde edilen yağlar, rafinasyon işlemiyle elde edilen yağlara göre daha iyi duyuusal ve besinsel özelliklere sahiptir (Bjelica ve ark., 2019; Tekin-Çakmak ve ark., 2021)

Soğuk presleme işleminden sonra yağ endüstrisinde toplam hammaddenin yaklaşık %10–30'unu oluşturan yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Oluşan yan ürünler soğuk presleme sırasında kimyasal çözüngenler ve sıcaklık ile muamele yapılmadığından dolayı yapılarında yüksek miktarda protein, karbonhidrat, lif, antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteye sahip biyoaktif bileşenler içeriğine sahiptir. Bu nedenle soğuk pres işlemi sonucu elde edilen yağ atıkları, besleyici bileşen ve teknolojik açıdan öneme sahiptir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar sonucunda soğuk pres yağ üretimi sonucunda elde edilen yan ürünleri gıda endüstrisinde emülgatör, hidrokolloid, yapıyı güçlendirici, besleyici ve gıda maddelerinin fonksiyonel özelliklerinin arttırmak amacıyla kullanılabilmesi belirtilmiştir (Karaman ve ark., 2015; Aksoy ve ark., 2021;Ergelen, 2023).

Konu ile ilgili yapılan çalışmalar

Tekin- Çakmak ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada soğuk preslenmiş çörekotu tohumu, hindistan cevizi, keten tohumu ve kabak çekirdeği yağlarının ekstraksiyonu sonucu elde edilen yan ürünlerin az yağlı salata soslarında doğal yağ ikameleri ve fonksiyonel bileşenler olarak kullanılabilmesini belirtmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada ise, antioksidan kaynağı olarak soğuk pres nar çekirdeği ve üzüm çekirdeği yağ atıklarından elde edilen ekstraktların enkapsüle edilerek salata sosu formülasyonuna ilave ettikleri çalışma sonucunda nar ve üzüm çekirdeği yağı atıklarının salata sosları için zenginleştirici biyoaktif bileşik kaynağı olarak kullanılabilmesini bildirmişlerdir (Aksoy ve ark., 2022). Duran (2019) tarafından yapılan çalışmada soğuk preslenmiş devediken tohum yağının eldesinden sonra bitkisel posada kalan silimarin flavonolignan bileşimini standardize ederek bu bileşiğin yumuşak kapsül formülasyonunda kullanılabilmesini tespit etmiştir. Soğuk pres chia tohumu yağı atığının yağı azaltılmış salata sosu üretiminde emülgatör ve stabilizatör kaynağı olarak kullanılabilmesini yapılan çalışma sonucunda belirtilmiştir (Akçiçek ve Karasu,2018). Ayçekirdeği, badem, ceviz, fındık, kabak çekirdeği ve kanola tohumlarından elde edilen soğuk pres atıklarının farklı kullanım oranlarının endüstriyel tip kek nitelikleri üzerine etkileri araştırılan çalışmada kek formülasyonunda % 10 seviyesine kadar fındık, badem ve ceviz soğuk pres atıkları kullanılabilmesi belirtilirken kabak çekirdeği ve ayçekirdeği soğuk pres atıklarının kabuk içermesi kek yapısal özellikleri açısından olumsuz etki yapmıştır (Gülseren ve ark., 2019) Soğuk pres hindistan cevizi, çörek otu ve kabak çekirdeği yağı yan ürünlerinin bitki bazlı süt ve dondurma üretimi için düşük maliyetli bir alternatif kaynak olarak potansiyel kullanımını araştırmayı amaçlayan çalışma sonucunda çeşitli soğuk pres yağların yan ürünlerinden sütlerin, tam yağlı ve yağı azaltılmış bitkisel bazlı dondurmaların üretiminde ucuz bir hammadde kaynağı olarak başarıyla kullanılabilmesini göstermiştir (Kasapoğlu, 2023). Soğuk preslenmiş chia tohumu, keten tohumu ve roka tohumu yağı yan ürünlerinden elde edilen gumların düşük yağlı vegan mayonez üretiminde emülgatör ve yağ ikamesi olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir (Hijazi ve ark., 2022).

Sonuç

Yüksek besin içeriğine sahip soğu preslenmiş yağ atıkları birçok farklı gıda ürünlerine fonksiyonel özellik kazandırmak amacıyla yararlanılabilir. Ayrıca ürün çeşitliliğinin yeni ürünler eklenebileceği öngörülmektedir. Bu ürünler farklı beslenme şekillerinde kullanılmak için formülasyonlara ilave edilebilir.

Kaynaklar

1. Akcicek, A., Karasu, S. (2018). Utilization of cold pressed chia seed oil waste in a low-fat salad dressing as natural fat replacer. *Journal of Food Process Engineering*, 41, e12694,1-10.
2. Aksoy, F.S., Tekin-Cakmak, Z.H., Karasu, S., Aksoy, A.S. (2022). Oxidative stability of the salad dressing enriched by microencapsulated phenolic extracts from cold-pressed grape and pomegranate seed oil by-products evaluated using OXITEST. *Food Science and Technology*, v42, e57220.
3. Bjelica, M., Vujasinovi, V., Rabrenovi, B., Dimi, S. (2019). Some Chemical Characteristics and Oxidative Stability of Cold Pressed Grape Seed Oils Obtained from Different Winery Waste. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121 (8), 1-10.
4. Duran, D. (2019). Kabak suyundan kükürbitasin komponentleri eldesi ve deve diken meyvesinden soğuk pres yağ eldesi sonrası ortaya çıkan atıklardan silimarin komponentleri eldesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 263 syf.
5. Dursun Capar, T., Dedeabas, T., Yalcin, H., Ekici, L. (2021). Extraction method affects seed oil yield, composition, and antioxidant properties of European cranberrybush (*Viburnum opulus*). *Industrial Crops and Products*, 168, 113632.
6. Ergelen, N. (2023). Soğuk pres koşullarının bitkisel yağ atıklarının biyoaktif özellikleri ve glemik indeksleri üzerine etkisi. Yıldız Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 42 syf.
7. Gülseren, M. (2019). Çeşitli bitkisel soğuk pres atıklarının endüstriyel kek üretiminde kullanılması. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 141 syf.
8. Hijazi, T., Karasu, S., Tekin-Çakmak, Z.H., Bozkurt, F. (2022). Extraction of natural gum from cold-pressed chia seed, flaxseed, and rocket seed oil by-product and application in low fat vegan mayonnaise. *Foods*, 11, 363.
9. Karaman, S., Karasu, S., Tornuk, F., Toker, O.S., Geçgel, Ü., Sagdic, O., Ozcan, N., Gül, O. (2015). Recovery potential of cold press byproducts obtained from the edible oil industry: physicochemical, bioactive, and antimicrobial properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 20305-2313.
10. Kasapoğlu, M.Z. (2023). Soğuk pres yağ endüstrisi yan ürünlerinin bitkisel bazlı süt ve gıda ürünleri üretiminde değerlendirilmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 126 syf.
11. Tekin-Çakmak, Z.H., Karasu, S., Kayacan-Cakmakoglu, S., Akman, P.K. (2021). Investigation of potential use of by-products from cold-press industry as natural fat replacers and functional ingredients in a low-fat salad dressing. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(5).

**TIBBİ ATIK BERTARAF BEDELİNİN BELİRLENMESİNE YÖNELİK BİR ÇALIŞMA
A STUDY TO DETERMINE THE MEDICAL WASTE DISPOSAL COST**

Eyüp ATMACA¹

¹ Doç.Dr. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Müh. Bölümü, Sivas /Türkiye
<https://orcid.org/0000-0002-0298-9807>

İbrahim KAYA²

² Çevre Yüksek Mühendisi Sivas Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü, Sivas /Türkiye
<https://orcid.org/0000-0002-0665-6954>

ÖZET

Hızlı kentleşmeye bağlı olarak sanayileşmenin artması ile birlikte Dünyamızda büyük atık problemleri yaşanmaktadır. Atıklar toprak kirliliği, yer altı ve yüzeysel su kirliliği, bitki örtüsünün zarar görmesi ve yangın ve patlamalar neticesinde hava kirliliğine sebep olmaktadır. Atıklar birçok gruba ayrılabilceği gibi, genel olarak atıklar tehlikeli ve tehlikesiz atıklar olarak sınıflandırılabilir.

Çevre kirliliğine daha çok neden olan ve kirletici özelliği olarak en fazla kirliliğe sebep olan atık türleri tehlikeli atıklardır. Tehlikeli atıklar; kanserojen, toksik, patlayıcı, tutuşabilen, korozif, tahriş edici vb. özelliklerinden dolayı insan sağlığı ve çevre bakımından risk teşkil eden atıklar olarak tanımlanmıştır.

Tıbbi atıkların; Mikrodalga/Buhar sterilizasyon yöntemi, Elektro – termal deaktivasyon yöntemi, Plazma ark indirgeme yöntemi, Rolitik Gazifikasyon yöntemi, Elektron Işını Sterilizasyon yöntemi, Yakma gibi bertaraf yöntemleri bulunmaktadır. Ülkemizde daha çok sterilizasyon yöntemi kullanılmakla birlikte, Ankara, İstanbul ve İzmit illerinde atık yakma tesislerinde tıbbi atıklar yakılarak bertaraf edilmektedir. 65 ilimizde tıbbi atık sterilizasyon tesisi mevcut olmakla birlikte, düşük nüfusa sahip illerde oluşan tıbbi atıklar, o ilin Mahalli Çevre Kurulu kararı ile sterilizasyon tesisi bulunan en yakın il'e taşınarak bertaraf işlemi gerçekleştirilmektedir.

Tıbbi atıklar; Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine göre tıbbi atıkların toplanması, taşınması, sterilizasyonu ve bertarafında uygulanacak ücret mahalli çevre kurulu (MÇK) tarafından belirlenmektedir. Yine aynı yönetmelikte bulunan "Bu Yönetmelik hükümlerine uygun olmak şartıyla, toplama, taşıma, sterilizasyon ve bertaraf harcamalarına esas olacak tıbbi atık bertaraf ücreti, her yıl tıbbi atığın oluştuğu ilin mahalli çevre kurulu tarafından tespit ve ilan edilerek Bakanlığa bildirilir. Tıbbi atık bertaraf ücretinin tespitinde, oluşan atığın gideceği sterilizasyon ve/veya bertaraf tesisine taşıma mesafesi ile sterilizasyon ve/veya bertaraf maliyetleri göz önüne alınır." hüküm doğrultusunda her il tıbbi atık ücretini MÇK kararı ile belirlemektedir.

İllerde tıbbi atık ücreti belirlenmesi için yapılan MÇK toplantılarında ücret belirleme konusunda büyük problemler yaşanmaktadır. Sterilizasyon tesisi işletmelerinin maliyetlerinin tam ve anlaşılır şekilde MÇK sekreteriyasına net olarak bildirmemesi nedeniyle anlaşmazlıklar çıkmaktadır. Bu aşamada tıbbi atık ücretinin düşük belirlenmesi sterilizasyon tesisi işletmecisinin mağdur olmasına ya da yüksek belirlenmesi ise kamu kaynaklarının zarar görmesine neden olmaktadır.

Bu çalışmada tıbbi atık sterilizasyon tesisi giderleri olan belediye kar ve kira ücretleri, akaryakıt, doğalgaz, su, amortisman, personel (maaş, sigorta, yemek) ve diğer giderler için bir yöntem geliştirilerek tıbbi atık bertaraf maliyet analizi yapılmıştır. Geliştirilmiş olan bu maliyet analiz yöntemi ile daha doğru ve daha güvenilir bir tıbbi atık bertaraf ücreti belirlenecek ve hem bu sektörde çalışan işletmeler/kişiler mağdur edilmeyecek hem de kamu kaynaklarının israfı önlenecektir.

Anahtar Kelimeler: Tıbbi atık, Tıbbi atık bertaraf, Tıbbi atık bertaraf ücreti

ABSTRACT

With the increase in industrialization due to rapid urbanization, major waste problems are experienced in our world. Wastes cause soil pollution, underground and surface water pollution, damage to vegetation, and air pollution as a result of fires and explosions. While wastes can be divided into many groups, wastes can generally be classified as hazardous and non-hazardous wastes

The types of waste that cause more environmental pollution and the most pollution due to their polluting properties are hazardous wastes. Hazardous waste; carcinogenic, toxic, explosive, flammable, corrosive, irritating, etc. They are defined as wastes that pose a risk to human health and the environment due to their properties

Medical waste; There are disposal methods such as Microwave/Steam sterilization method, Electro-thermal deactivation method, Plasma arc reduction method, Prolytic Gasification Method, Electron Beam Sterilization Method, Incineration. Although sterilization methods are mostly used in our country, medical waste is disposed of by burning in waste incineration facilities in Ankara, İstanbul and İzmit. Although there are medical waste sterilization facilities in 65 provinces, medical waste generated in provinces with low population can be disposed of by being transported to the nearest province with a sterilization facility, with the decision of the Local Environmental Board of that province

Medical waste; According to the Medical Waste Control Regulation, the fee to be applied for the collection, transportation, sterilization and disposal of medical waste is determined by the local environmental board (LEB). In the same regulation, "Provided that it complies with the provisions of this Regulation, the medical waste disposal fee, which will be the basis for collection, transportation, sterilization and disposal expenses, is determined and announced every year by the local environmental board of the province where the medical waste is generated and notified to the Ministry. "In determining the medical waste disposal fee, the transportation distance of the generated waste to the sterilization and/or disposal facility and the costs of sterilization and/or disposal are taken into consideration." In line with the provision, each province determines the medical waste fee by LEB decision

In the LEB meetings held to determine the medical waste fee in the provinces, there are major problems in determining the fee. Disputes arise because sterilization facility businesses do not clearly report their costs to the LEB secretariat in a complete and understandable manner. At this stage, setting the medical waste fee too low will cause the sterilization facility operator to suffer, or setting it too high will cause damage to public resources.

In this study, a medical waste disposal cost analysis was made by developing a method for municipal profit and rental fees, fuel, natural gas, water, depreciation, personnel (salary, insurance, food) and other expenses of the medical waste sterilization facility. With this developed cost analysis method, a more accurate and reliable medical waste disposal fee will be determined and businesses/individuals working in this sector will not be victimized and waste of public resources will be prevented.

Key Words: Medical waste, Medical waste disposal, Medical waste disposal fee

GİRİŞ

Tıbbi atıklar Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre enfeksiyon yapıcı, patolojik ve kesici-delici atıklar olarak tanımlanmaktadır[1]. Bu atıklar sağlık personeli, hastalar ve atık taşıyanlar için tehlike oluşturan aynı zamanda çevre ve insan sağlığını da tehdit eden atıklardır. Tıbbi atıklar hastanelerde, laboratuvarlarda, diş polikliniklerinde, veteriner kliniklerinde ve hasta bakım evlerinde oluşmaktadır[2,3,4].

Sağlık kurumlarında oluşan atıklar genel atıklar ve özel atıklar olarak sınıflandırılabilir. Özel atıkların bertarafı belirli bir mevzuata göre yapılması gerekirken, genel atıklar evsel nitelikli atıklar olduğundan özel muamele ve bertaraf gerektirmemektedir[5]. Daha önceki yapılan çalışmalardan sağlık kuruluşlarından kaynaklanan atıkların yaklaşık %80'inin tehlikesiz atık, %20'lik kısmının tehlikeli ve özel işleme tabi atık olduğu tespit edilmiştir[6,7]. Tehlikeli atıkların %15'i patolojik ve enfeksiyöz atıklar, %3'ü farmasötik atıklar, %1'i kesici-delici özellikteki atıklar ve yaklaşık %1'lik kısmı ise radyoaktif, sitostatik, basınçlı kap, kullanılmış akü ve pil gibi özel atıklardan oluşmaktadır[8].

Tıbbi atıkların çevre ve insan sağlığına zarar vermeden toplanması, taşınması ve bertaraf edilmesi gerekmektedir[9]. Dünya genelinde tıbbi atık bertarafının yaklaşık %60'ının yakma, %35'inin sterilizasyon ve %5'inin diğer yöntemlerle bertaraf edilmekte olduğu bilinmektedir[10].

Sağlık kuruluşları için tıbbi atıkların bertarafı önemli bir maliyet yükü oluşturmaktadır. Tıbbi atıkların kaynağında ayrıştırılması, hem bertaraf maliyetini düşürecek, hem de daha kolay ve daha sağlıklı bertaraf edilmesini sağlayacaktır. Tıbbi atıkların toplanması, taşınması ve bertaraf edilmesi konusunda gerekli eğitimlerin verilmesi ve yeterli mali kaynağın ayrılması gerekmektedir[11, 12, 13].

Ülkemizde tıbbi atıkların toplanması, taşınması, sterilizasyonu ve bertarafında uygulanacak ücret mahalli çevre kurulu tarafından belirlenir[1]. Tıbbi atık bertaraf ücretinin tespitinde, oluşan atığın taşıma mesafesi ile sterilizasyon veya bertaraf maliyetleri göz önüne alınır.

Bu çalışmanın amacı; sterilizasyon tesisi giderleri göz önüne alınarak (belediye kar ve kira ücretleri, akaryakıt, doğalgaz, su, amortisman, personel maaş, sigorta vb.) tıbbi atık bertaraf maliyetini ortaya koymak, böylece daha doğru ve daha güvenilir tıbbi atık bertaraf ücreti belirlenerek, hem bu sektörde çalışan işletmelerin/kişilerin mağdur edilmemesini sağlamak hem de kamu kaynaklarının israfını önleyecek önerilerde bulunmaktır.

MATERYAL VE METOT

Çalışma alanı olarak Sivas ili belirlenmiş ve tıbbi atık bertaraf maliyetinin belirlenmesi amacıyla yıllara göre Sivas'ta oluşan tıbbi atık miktarları, toplama ve bertaraf yöntemi, tıbbi atık sterilizasyon tesisi giderleri dikkate alınarak hesaplama yapılmıştır. Ayrıca çalışmanın desteklenmesi için diğer illerde nüfuslara göre oluşan toplam ve kişi başına yıllık oluşan tıbbi atık miktarları ile bu atıkların bertarafı için belirlenmiş ücretlerde dikkate alınmıştır.

Çalışmada TÜİK verileri, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı ile Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüklerince hazırlanmış olan 2017-2022 yılları arası İl Çevre Durum Raporlarındaki verilerden yararlanılmıştır. Ayrıca Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüklerince sekreteryası yapılan Mahalli Çevre Kurulu Kararları (MÇK) ile belirlenen tıbbi atık ücretleri, elde edilen bilgiler, tablo ve grafikler haline getirilerek yorum ve değerlendirmelerle, tıbbi atık miktarının değişim eğilimi verilmiştir[14, 15, 16].

Tıbbi atık sterilizasyon tesislerinin temel giderleri; tesis personel giderleri, tesis işletme ve bakım giderleri, sabit ödemeler, vergiler, amortisman giderleri ve diğer giderler olarak sıralanabilir. Bu giderler için MÇK'da belirlenmiş olan tıbbi atık ücreti ve yıllara göre oluşan tıbbi atık miktarları dikkate alınarak, tıbbi atık bertarafı için harcanan toplam miktar belirlenmiştir.

Sterilizasyon tesisinin Sivas Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğüne sunmuş olduğu 2017-2022 maliyet analizi dikkate alınarak yıllara göre tıbbi atık ücret artışlarının hangi değerlere (yeniden değerlendirme oranı, tüketici fiyat endeksi ve değişim oranları) daha yakın olduğu tespit edilmiştir[14, 17, 18]. Ayrıca diğer illerde belirlenen ücretler karşılaştırılıp, tıbbi atığın az olduğu illerdeki ücretle atığın fazla olduğu illerdeki tıbbi atık ücretleri dikkate alınarak sabit giderlerin yanına sabit gelir faktörü belirlenmiştir. Tüm bu değerler dikkate alınarak tıbbi atık bertaraf/sterilizasyon ücretinin hangi oranda artırılması gerektiğine yönelik önerilerde bulunulmuştur. Bu çalışmada her yıl sterilizasyon tesisi maliyet analizi yapmak yerine, düzenli bir şekilde maliyet analizi yapılmış bir yılın maliyet analizi dikkate alınarak, her yıl bu miktarın hangi oranda artırılması gerektiği tespit edilmeye çalışılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

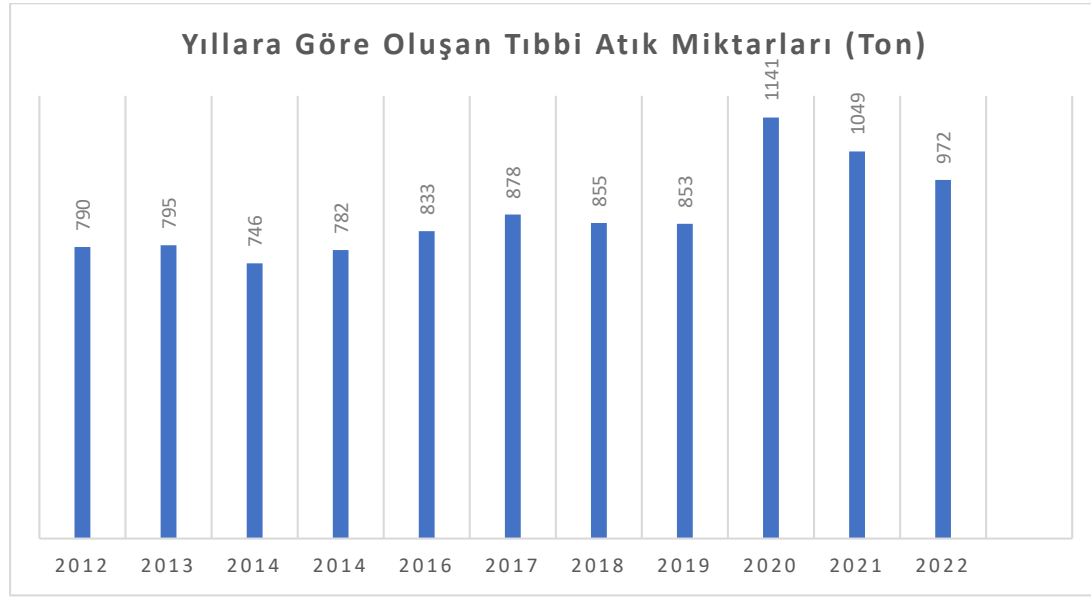
Sterilizasyon Tesisi ile İlgili Genel Bilgi

Sivas'ta tıbbi atık sterilizasyon tesisi Sivas Belediye Başkanlığınca yap-işlet-devret modeli ile yüklenici firmaya yaptırılmış olup 2013 Mart ayı itibari ile faaliyete geçmiştir. Sivas Merkez İlçe Seyfebeli mevkiinde bulunan sterilizasyon tesisinde il sınırlarında oluşan tüm tıbbi atıklar bertaraf edilmektedir. Tıbbi atıklar otoklav ünitesinde 145 °C'de 3,2 bar basınç altında yaklaşık 50dk süre ile sterilize edilmektedir. Sterilizasyon tesisinde otoklav, kırıcı ünitesi, buhar kazanı, kova dezenfeksiyon ve atık depolama ünitesi bulunmaktadır.

Yıllara Göre Oluşan Tıbbi Atık Miktarları

2010 yılından önceki tarihlerde oluşan tıbbi atıklar kireçle muamele edilerek toprağa gömülmekteydi. Ancak Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının geliştirmiş olduğu mevzuat çerçevesinde illere tıbbi atık sterilizasyon tesisi kurma zorunluluğu getirilmiştir[19,20]. Bu doğrultuda Sivas ilinde 2012 yılında sterilizasyon tesisi kurma çalışmaları başlamış ve 2013 yılı itibariyle tamamlanmıştır.

Tıbbi atıklar, 2013 yılından itibaren sterilizasyon tesisinde steril edilmeye başlanmış olup, sterilizasyon işleminden sonra artık mikroorganizmalardan arındırılmış olan tıbbi atıklar düzenli depolama alanında bertaraf edilmektedir. Sivas'ta 2012 yılında 790ton tıbbi atık oluşmuş ve bertaraf edilmiştir. Bu miktarlar pandemi dönemlerinde 2020 ve 2021 yıllarında yaklaşık %20 oranında artmıştır. Şekil 1'de görüldüğü gibi Sivas'ta oluşan yıllık tıbbi atık miktarı ortalama 850 ton/yıl'dır



Şekil 1. Sivas İlinde 2012-2022 Yıllarında Oluşan Tıbbi Atık Miktarları (Ton)

Sivas'ta kişi başına oluşan tıbbi atık miktarının ise yıllık tıbbi atık miktarı/nüfus (850ton/634.924kişi) oranına göre 1,33 kg olduğu hesaplanmıştır. 2014 yılı için yapılan benzer çalışmada Sivas ilinde kişi başı oluşan tıbbi atık miktarı 1,2 kg olarak bulunmuştur [21].

Nüfus değişimlerine bakılarak diğer illerde oluşan tıbbi atık miktarları ve bertaraf ücretleri Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. 2022 Yılı Nüfuslara Göre İllerde 2023 Yılında Oluşan Tıbbi Atık Miktarları ve Bertaraf Ücretleri

İl	Nüfus	Tıbbi Atık Miktarı (Ton)	Kişi Başına Oluşan Tıbbi Atık		Bertaraf Türü
			Miktarı (Kg)	Bertaraf Ücreti (TL/kg)	
İstanbul	15.907.951	31.440	1,97	3,04	Sterilizasyon, yakma
Ankara	5.782.285	10.816	1,87		Sterilizasyon, yakma
İzmir	4.462.056	8.338	1,86	10,7	Sterilizasyon
Bursa	3.194.720	4.763	1,5	5,38	Sterilizasyon
Kocaeli	2.079.072	3.040	1,5	8,24	Sterilizasyon, yakma
Samsun	1.368.488	2.199	2	8	Sterilizasyon
Trabzon	818.023	1.947	2,4	10	Sterilizasyon
Sivas	634.924	972	1,53	10	Sterilizasyon
Kütahya	580.701	547	0,94		Sterilizasyon
Yozgat	418.442	570	1,36	11	Sterilizasyon
Bolu	320.824	594	1,85	11,37	Sterilizasyon
Sinop	220.799	279	1,26	11,41	Sterilizasyon
Artvin	169.403	147	0,87	14	Sterilizasyon
Bayburt	84.241	74	0,88	12,16	Sterilizasyon

Tablo 1’de nüfusu fazla olan illerin kişi başına daha fazla tıbbi atık oluşturduğu ancak buna bağlı olarak fazla miktarda tıbbi atık oluşturan illerin daha düşük tıbbi atık bertaraf ücreti ödedikleri görülmektedir. Buradan sterilizasyon tesislerin sürümden kazandıkları net olarak görülmektedir.

Sağlık tesisinin bulunduğu yerleşim yerlerinin nüfusuna, sağlık ünitelerinin yoğunluğuna, atık sınıflandırma politikalarına ve ülkelerin gelişmişlik düzeyine göre atık üretim miktarları değişkenlik göstermektedir [22, 23].

Yıllara Göre Belirlenen Tıbbi Atık Ücretleri

2005 tarihli Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde “Tıbbi atık bertaraf ücreti, her yıl tıbbi atık üreticileri ve bertaraf edecek kurum ve kuruluşların görüşleri de alınarak il mahalli çevre kurulu tarafından tespit ve ilan edilerek Bakanlığa bildirilir” hükmü yer almaktaydı [21]. Bu hüküm 2017 tarihli Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde “Tıbbi atık bertaraf ücretinin tespitinde, oluşan atığın gideceği sterilizasyon ve/veya bertaraf tesisine taşıma mesafesi ile sterilizasyon ve/veya bertaraf maliyetleri göz önüne alınır.” olarak değiştirilmiştir.

2005 tarihli yönetmelikte sterilizasyon tesisleri henüz kurulmamış olduğundan kurulum ve işletme maliyetleri bilinmezken, 2017 tarihi itibarıyla sterilizasyon tesisleri kurulmuş ve işletme maliyetleri bilinmekteydi. Sivas’ta sterilizasyon tesisinin faaliyete alındığı tarihte (2013) tıbbi atık bertaraf ücreti 1,80TL/kg iken her yıl belirli oranlarda artırılarak 2023 yılında 10,00TL/kg olarak belirlenmiştir. Sivas ilçelerinin merkeze uzak olması nedeniyle ilçeler için taşıma maliyetleri de göz önüne alınarak ayrı bir ücret belirlenmiştir. Sivas’ta yıllara göre tıbbi atık bertaraf ücretlerinin yıllık değişimi Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Sivas İlinde Yıllara Göre Tıbbi Atık Bertaraf Ücretleri

Yıl	Merkez İlçe Tıbbi Atık Bertaraf Ücretleri (TL/Kg)	Artış Oranı (%)	İlçeler İçin Tıbbi Atık Ücreti (TL/kg)	Artış Oranı
2013	1,80		2,25	
2014	1,92	6,67	2,40	6,67
2015	2,10	9,38	2,60	8,33
2016	2,26	7,87	2,80	7,87
2017	2,42	7	3,0	7
2018	2,59	7	3,21	7
2019	3,00	16	3,50	16
2020	3,50	16,7	4,00	14,28
2021	3,70	5,71	4,40	10
2022	4,50	21,6	5,50	22,2
2023	10,00	125	11,00	100

Sivas İlinde 2017-2022 Yılları Arasında Sterilizasyon Tesisi Gelir-Gider Analizi

Tıbbi atık sterilizasyon tesisinin 2017-2022 yıllarını kapsayan temel giderleri belediye satış komisyonu, belediye kira, akaryakıt giderleri, elektrik, doğal gaz, su, personel giderleri ve diğer giderler dikkate alınarak 2017-2022 yılları için toplam gelir ve gider durumu Tablo 3’de verilmiştir. Tablo 3 incelendiğinde sterilizasyon tesisinin gelir durumunun 2020-2021 yıllarında pandemi nedeniyle tıbbi atık miktarının artışına paralel olarak attığı görülmektedir.

Tablo 3. Sterilizasyon Tesisi 2017-2022 Gelir-Gider Durumu

	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Tıbbi Atık Miktarı (ton)	878	855	853	1141	1049	972
Tıbbi Atık Bertaraf Ücreti(TL/kg)	2,42	2,59	3	3,5	3,7	4,5
Toplam Gelir (TL)	2124760	2214450	2559000	3993500	3881300	4374000
Toplam Gider (TL)	2272005	2074377	2725824	2837033	2748340	4156122

Tıbbi Atık Bertaraf Bedellerinde Artış Yapılabilecek Resmî Oranlar

Sterilizasyon tesisi maliyet analizi ayrıntılı bir şekilde oluşturulduktan sonra, enflasyona bağlı olarak her yıl bu giderlerin güncellenmesi nedeniyle tıbbi atık ücretlerinde de belirli bir oranda artış yapılması gerekmektedir. Yıllara göre tıbbi atık ücreti artış oranları Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. 2013-2023 Yılları Arası Tıbbi Atık Ücretleri ve Artış Oranları

Yıllar	Tıbbi Atık Ücretleri (TL/kg)	Tıbbi Atık Artış Oranı (%)	Tüfe, on iki aylık ortalamalara göre değişim (%)	Yeniden Değerleme Oranı (%)
2013	1,80	6,67	7,49	3,93
2014	1,92	9,38	8,85	10,11
2015	2,10	7,87	7,67	5,58
2016	2,26	7	7,78	3,83
2017	2,42	7	11,14	14,47
2018	2,59	16	16,33	23,73
2019	3,00	16,7	15,18	22,58
2020	3,50	5,71	12,28	9,11
2021	3,70	21,6	19,60	36,20
2022	4,50	125	72,31	122,93
2023	10,00			

Yıllara göre tıbbi atık ücreti artış oranları incelendiğinde; yeniden değerlendirme oranına göre Sivas ilindeki artış oranlarının TÜFE on iki aylık ortalamalara göre değişim oranına daha yakın olduğu görülmektedir.

SONUÇLAR

Ülkemizde 2010 yılından önce çoğunlukla kireçle muamele edilerek vahşi depolama alanında toprağa gömülen tıbbi atıklar, 2010 yılından sonra Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığınca çıkarılmış ve uygulanmış olan düzenlemeler doğrultusunda yeterli ilgiyi görmüştür.

Hastanelerden ve diğer sağlık kuruluşlarında oluşan tehlikeli, tehlikesiz, evsel, ambalaj ve tıbbi atıkların kaynağında ayrıştırılarak geri dönüşebilir atıkların geri kazanım amacıyla geri dönüşüm tesislerine, tıbbi atık ve diğer tehlikeli atıkların ise geri kazanım ve/veya bertaraf tesislerine gönderilmesi gerekmektedir.

Tıbbi atıkların bertarafı son yıllarda belediyelerin yetki devri yaptığı özel firmalar tarafından yapılmaktadır. Bertaraf bedelleri ise Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü sekretaryasında yapılan Mahalli Çevre Kurullarınca belirlenmektedir.

Tıbbi atık bertaraf ücretinin tespitinde, oluşan atığın gideceği sterilizasyon ve/veya bertaraf tesisine taşıma mesafesi ile sterilizasyon ve/veya bertaraf maliyetleri göz önüne alınmaktadır. Bu doğrultuda tıbbi atık bertaraf maliyetinin doğru ve güvenilir şekilde belirlenebilmesi amacıyla, tıbbi atığı bertaraf eden lisanslı tıbbi atık sterilizasyon tesisi işletmecisi firmaların yıllık sterilizasyon tesisi maliyet analizini detaylı ve faturalı şekilde yıllık olarak il müdürlüğüne sunmalıdır.

Tıbbi atık ücreti için doğru ve güvenilir maliyet analizi yapıldıktan sonra her yıl TÜFE on iki aylık ortalamalara göre değişim oranında artış yapılmasının uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- 1.Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, (2017). Resmi Gazete (Sayı: 29959). Erişim adresi: <http://www.resmigazete.gov.tr/>
- 2.Eryılmaz, H., & Demirarslan, K. O. (2020). 2012-2018 yılları tıbbi atıklarının nüfus ile ilişkilendirilmesi ve mevcut bertaraf yöntemlerinin incelenmesi.
- 3.Abdullai, F., Qdais, H.A., Rabi A., (2008). Site investigation on medical waste management practices in northern Jordan, *Waste Management*, 28: 450–458.
- 4.Coker, A., Sangodoyin, A., Sridhar, M., Booth, C., Olomolaiye, P., Hammond, F., (2009). Medical waste management in Ibadan, Nigeria: Obstacles and prospects, *Waste Management*, 29: 804–811.
- 5.Lee, B.K., Ellenbecker M.J., Moure-Ersaso, R.,(2004). Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical wastes, *Waste Management*, 24: 143–151.
- 6.Taghipour, H., Mosaferi M., (2009). Characterization of medical waste from hospitals in Tabriz, Iran, *Science of The Total Environment*, 407: 1527–1535.
- 7.Yong, Z., Gang, X., Guanxing, W., Tao, Z., (2009). Dawei, J., Medical waste management in China: A case study of Nanjing, *Waste Management*, 29: 1376–1382.
- 8.Özerol, İ. H. (2005). Tıbbi atık stratejileri nelerdir? EN/ISO normları nelerdir? Avrupa’da birlik? ABD’nin Yaklaşımı? Ülkemizde durum?. 4. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, 434-472.
- 9.Özel, Ş., Tozlu, G., Ercan, N., Tatar, Z., Türkeri, İ., Ünkoç, E., Engin Üstün, Y., Bir kadın doğum hastanesindeki tıbbi atık yönetim ve maliyet analizi, *Jinekoloji - Obstetrik ve Neonatoloji Tıp Dergisi*, 15(1): 21-23
- 10.Lee, B.K., Ellenbecker M.J., Moure-Ersaso, R.,(2004). Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical wastes, *Waste Management*, 2004; 24: 143–151.
- 11.Birpınar, M. E., Bilgili, M. S. and Erdoğan, T. (2009). “Medical waste management in Turkey: A case study of İstanbul”. *Waste Management*, 29(1): 445-8.
- 12.Verma, L. K., Mani, S., Sinha, N. and Rana, S. (2008). “Biomedical waste management in nursing homes and smaller hospitals in Delhi”. *Waste Management*, 28(12): 2723-34.
- 13.Terzi, Ö., Melek, Yüce (2017). Bir hastanedeki stajyer öğrencilerin tıbbi atık yönetimi konusundaki bilgi düzeylerinin değerlendirilmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 6(1), 58-64.

- 14.İller Bazında Çevre Durum Raporları, 2017-2022, Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, <https://ced.csb.gov.tr/il-cevre-durum-raporlari-i-82671>, (23.11.2023)
- 15.Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK, (2022). Adrese dayalı nüfus kayıt sistemi, <http://tuik.gov.tr>, (23.11.2023).
- 16.Sivas Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü, (2023). https://webdosya.csb.gov.tr/db/sivas/menu/2023_29-sayili-mahalli-cevre-kurulu-karari_20230118083231.pdf, (23.11.2023).
- 17.Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK, (2022). Tüketici fiyat endeksi, Aralık 2022, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=T%C3%BCketici-Fiyat-Endeksi> (23.11.2023).
- 18.Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, (20023). Atık istatistikleri, tıbbi atık istatistikleri, <https://ced.csb.gov.tr/tibbi-atik-istatistikleri-i-89098>, (23.11.2023).
- 19.Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, (2005). Resmi Gazete (Sayı: 25883). Erişim adresi: <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/07/20050722-16.htm> (26.11.2023)
- 20.2010/17 sayılı Genelge (2010). Çevre ve Orman Bakanlığı, (05.11.2010 tarih ve 18729 sayılı resmi yazı), (26.11.2023)
- 21.Kaya, İ. (2017) Türkiye'de tehlikeli atık yönetimi ve Sivas örneği. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 113 s.
- 22.UNEP (United Nations Environment Programme) (2012), Compendium of technologies for treatment/destruction of healthcare waste, United Nations Environment Programme Division of Technology, Industry and Economics International Environmental Technology Centre Osaka, Japan.
- 23.Küçük, A. (2013). Tıbbi atık yönetiminin ekonomisi. Sayıştay Dergisi, (90), 73-95

ESTAŞ DOMESTIC AND NATIONAL NITRILE GLOVE PRODUCTION

Rahmi CANPOLAT

ESTAŞ,

Şeyh Şamil OSB Neighborhood, Halis Vermezoğlu Street, No:57 Sivas, Türkiye

Fatih ÖZAYDIN

ESTAŞ,

Şeyh Şamil OSB Neighborhood, Halis Vermezoğlu Street, No:57 Sivas, Türkiye

Esin AZGIN

ESTAŞ,

Şeyh Şamil OSB Neighborhood, Halis Vermezoğlu Street, No:57 Sivas, Türkiye

Bayram Can ATCIYURT

ESTAŞ,

Şeyh Şamil OSB Neighborhood, Halis Vermezoğlu Street, No:57 Sivas, Türkiye

Esra KAYAŞ

ESTAŞ,

Şeyh Şamil OSB Neighborhood, Halis Vermezoğlu Street, No:57 Sivas, Türkiye

Mehmet ŞİMŞİR

ESTAŞ,

Sivas Cumhuriyet University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sivas, Türkiye

Ebru YABAŞ

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Advanced Technology Application and Research Center, Sivas, Türkiye

Osman MAVUŞ

ESTAŞ,

Şeyh Şamil OSB Neighborhood, Halis Vermezoğlu Street, No:57 Sivas

ABSTRACT

Although the role of entrepreneurship has been recognized by societies throughout history, the role of intrapreneurship in existing businesses is a relatively new phenomenon. Especially in recent years, with the acceleration of fierce competition, globalization and technological changes, many organizations have turned to intrapreneurship to maintain their competitive advantage and grow (Naktiyok, 2004).

Intrapreneurship is a critical process that enables organizations to acquire new talents, improve their performance, survive recession and expand into new markets. The complexity of today's business world and the intensity of competition force organizations to be more flexible, innovative and open to change. Intrapreneurship increases the innovative potential for organizations and is the key to competitive advantage in changing business environments. Strategic leadership behaviors are a critical factor for organizations and can encourage or limit intrapreneurship.

Studies have shown that Transformational leadership has a direct and indirect positive impact on intrapreneurship (Farrukh et al., 2019). Farrukh also examined the impact of transformational, authentic,

and managerial leadership on intrapreneurship behavior in higher education institutions, highlighting the role of different leadership styles in shaping intrapreneurship. (Farrukh et al., 2019).

Transformational leaders contribute by setting creative role models, providing intellectual stimulation and challenging employees to adopt innovative solutions in their work (Chang et al., 2017). Additionally, it has been determined that transformational leadership supports intrapreneurship behavior by encouraging innovative work behavior and psychological empowerment.

Nitrile gloves, which are all imported in our country, have become even more important, especially during the pandemic period. Estaş realized this deficiency throughout the country and decided to invest in nitrile glove production.

Nowadays, when the industry is developing and working conditions are harsh, workers in almost every sector are required to use personal protective equipment and work clothes. In addition to protecting the health and safety of workers, as they spend an average of 8 hours a day with this protective equipment, it should also be comfortable, easy to use and suitable for their body characteristics. The most important thing is that it does not restrict its movements, which is of great importance.

In this study, local and national nitrile glove production line investment and transition to production activities and prescription determination studies were carried out for the production of nitrile gloves. It was aimed to observe the effects of using chemicals in increasing and decreasing rates on the durability, strength, chemical permeability, impermeability and physical test properties of the glove. The production recipe was prepared with the determined optimum values.

Keywords: Chemical optimization, vulcanization, NBR, tear, puncture, nitrile glove, investment, initiative, leadership

ÖZET

Girişimciliğin rolü tarih boyunca toplumlar tarafından tanınmış olsa da iç girişimciliğin var olan işletmelerde oynadığı rol oldukça yeni bir olgudur. Özellikle son yıllarda şiddetli rekabetin, küreselleşmenin ve teknolojik değişimlerin hız kazanmasıyla birlikte, birçok organizasyon, rekabet avantajını sürdürmek ve büyümek için iç girişimciliğe yönelmiştir (Naktiyok, 2004).

İç girişimcilik, organizasyonların yeni yetenekler kazanmalarını, performanslarını iyileştirmelerini, durgunluktan kurtulmalarını ve yeni pazarlara açılmalarını sağlayan kritik bir süreçtir. Günümüz iş dünyasının karmaşıklığı ve rekabetin yoğunluğu, organizasyonları daha esnek, yenilikçi ve değişime açık olmaya zorlamaktadır. İç girişimcilik, organizasyonlar için yenilikçi potansiyelini artırır ve değişen iş ortamlarında rekabet üstünlüğünün anahtarıdır. Stratejik liderlik davranışları, organizasyonlar için kritik bir faktör olup, iç girişimciliği teşvik edebilir veya sınırlayabilir.

Çalışmalar, Dönüşümcü liderliğin iç girişimcilik üzerinde doğrudan ve dolaylı olarak olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir (Farrukh et al., 2019). Farrukh ayrıca dönüşümcü, otantik ve yönetsel liderliğin yükseköğretim kurumlarında iç girişimcilik davranışı üzerindeki etkisini inceledi, farklı liderlik tarzlarının iç girişimciliği şekillendirmedeki rolünü vurgulamıştır. (Farrukh et al., 2019).

Dönüşümcü liderler, yaratıcı rol modelleri belirleyerek entelektüel uyarı ve çalışanları işlerinde yenilikçi çözümler benimsemeye zorlayarak katkıda bulunmaktadır (Chang et al., 2017). Ayrıca, dönüşümcü liderliğin, inovatif çalışma davranışını ve psikolojik güçlendirmeyi teşvik etme ile iç girişimcilik davranışını desteklediği belirlenmiştir.

Ülkemizde tamamı ithal olan nitril eldivenler özellikle pandemi döneminde daha da önem kazanmıştır. Estaş, yurt genelinde bu eksikliği fark ederek nitril eldiven üretimi konusunda yatırım yapma kararı almıştır.

Sanayinin gelişmekte ve çalışma şartlarının ağır olduğu günümüzde, hemen hemen her sektör için çalışan işçilerin kişisel koruyucu donanım ve iş kıyafetleri kullanmaları gerekmektedir. Günlük ortalama 8 saatlerini bu koruyucu donanımlarla geçirmelerinden kaynaklı işçinin sağlığını ve güvenliğini koruyucu olması dışında rahat, kullanımı kolay ve vücut özelliklerine uygun olması da gerekmektedir. En önemlisi de hareketlerini kısıtlamamasıdır ki bu büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, yerli ve milli nitril eldiven üretim hattı yatırımı ve üretim faaliyetlerine geçiş süreci ve nitril eldiven üretimi yapılabilmesi için reçete belirleme çalışmaları yapılmıştır. Kimyasalların artan ve azalan oranlarda kullanılması ile eldivenin dayanıklılığa, mukavemetine, kimyasal geçirgenliğine, sızdırmazlığına ve fiziksel test özelliklerine ne gibi etkilerinin olduğunun gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Belirlenen optimum değerler ile üretim reçetesi hazırlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Kimyasal optimizasyon, vulkanizasyon, NBR, yırtılma, delinme, nitril eldiven, yatırım, girişim, liderlik

INTRODUCTION

The areas we work in in our daily lives are environments open to risks. These risks pose a health threat to employees in the workplace, reduce production and even eliminate the reliability of the company. For this reason, precautions should be taken to prevent risks in workplaces [Ansell, A Revised Guide to EN Standards, http://www.ansell.eu/industrial/pdf/en-guide/EN%20Guide_EN.pdf, Date of Access: 05/12/2023].

]. In Turkey, the OSH Law No. 6331 aims to ensure occupational health and safety in workplaces and to improve existing health and safety conditions. By law, all jobs and workplaces are covered, regardless of public and private sectors. The employer is obliged to ensure the work-related health and safety of employees (Occupational Health and Safety Law No. 6331, T.R. Official Gazette, 30 June 2012.).

The law explains how the employer can be protected from risks. While fulfilling the responsibilities of the employer, the risks must first be avoided, the risks that cannot be avoided must be analyzed, the dangerous ones must be replaced with non-dangerous or less dangerous ones, the risks must be combated at the source, the design of the workplaces and protective equipment, working methods and production methods must be taken into consideration in order to make the work suitable for the people, and technology must be used. should develop a consistent and general prevention policy covering the effects of factors related to work organization, working conditions, social relations and the working environment, and should give priority to collective protection measures over personal protection measures [Occupational Health and Safety Law No. 6331, T.R. Official Gazette, 30 June 2012.].

Personal protective equipment is used in cases where risks cannot be prevented or fully limited by technical measures or work organization and working methods that will provide collective protection Regulation on the Use of Personal Protective Equipment in Workplaces, T.R. Official Gazette, 02 July 2013.].

Personal protective equipment; It refers to any device, tool or material designed for people to wear or carry to protect against one or more hazards to health and safety [Personal Protective Equipment Regulation, T.R. Official Gazette, 29 November 2006.]. Gloves used as personal protective equipment are also an increasing need in every environment where the workforce is used today (Yıldızhan, 2022).

Healthcare workers, especially operating room personnel, dental assistants, laboratory personnel, hospital cleaning personnel and ambulance attendants, have a high risk of developing allergic reactions to latex, which is natural rubber (Taylor and Erkek, 2004). The healthcare and food industry prefers disposable gloves. Construction, electricity, automotive, agriculture, service, transportation, etc. In sectors, more durable work gloves are used more widely instead of disposable gloves (Yıldızhan, 2022). It is estimated that these hardware will dominate the global market in the future [<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/disposable-gloves-market>].

The importance of gloves today and their usage amount are constantly increasing. Gloves are constantly being developed as personal protective equipment to prevent occupational accidents and to ensure hygiene in the working environment. The glove, developed by William Stewart Halsted in 1894, was first used in surgery. Later, with the developing technology, gloves began to be used in many sectors (Osborne, William and Halsted, 2007).

Medical gloves are divided into two: surgical and examination gloves. Surgical gloves go through a certain sterilization stage after production compared to examination gloves. Surgical gloves are thicker and have different hand sizes than examination gloves (Yıldızhan, 2022).

Both types of gloves are made of natural rubber or synthetic rubber (Patrawoot, Tran, Arunchaiya, Somsongkul, Chisti and Hansupalak, 2021), (Yıldızhan, 2022). Nitrile and latex gloves have been more recommended during the COVID-19 pandemic due to better durability (Kwon, Ko J-H, Shin, Sung, and Kim, 2020). Due to this situation, the demand for disposable gloves has increased, and situations such as glove production status and price performance have negatively affected the user, and this has brought about new glove production needs (Yıldızhan, 2022). Latex gloves, one of the gloves frequently used in healthcare institutions, are more flexible than other gloves, fit well on the body, are sensitive to touch and provide moderate protection (Chen, Shang, Yao, Liu, & Liu, 2020). It is also frequently used among healthcare professionals (Alenius, Turjanmaa, & Palosuo, 2002). Vinyl gloves provide moderate protection compared to other gloves, are sensitive to touch but not very durable. However, nitrile gloves are chemical and puncture resistant and provide the highest level of protection and durability (Chen, Shang, Yao, Liu, & Liu, 2020).

Medical gloves are designed for single use and disposal to prevent the transmission of infection. Global demand for these gloves was around US\$6 billion in 2019 and is expected to grow at a compound annual rate of 10.6% to 11.2% until at least 2027. The largest markets for examination gloves are North America and Europe [<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/disposable-gloves-market>], [<https://www.fortunebusinessinsights.com/industryreports/disposable-medical-gloves-market-101484>].

Due to this situation, the demand for disposable gloves has increased, and situations such as glove production status and price performance have negatively affected the user, and this has brought about new glove production needs (Yıldızhan, 2022).

Since gloves have different areas of use, different polymer coatings are used. Gloves used in hospitals are mostly disposable, but thicker and lined gloves are required for those working with solvents such as acetone and thinner. Just as the needs of each sector are different, comfort expectations are also different (Yıldızhan, 2022).

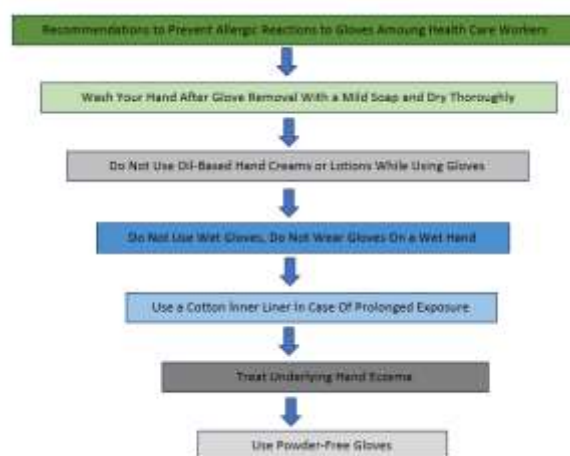


Figure 1: Recommendations for preventing allergic reactions to gloves in healthcare workers (Tabary, Araghi, Nasiri, & Dadkhahfar, 2021).

The main raw material of gloves is rubber. Chemical substances with small molar masses that can form large molecules by bonding to each other with covalent bonds are called monomers. Polymers are large molecules formed by many monomers bonded to each other by covalent bonds. In other words, elastomers are amorphous polymers to which different components are added, and they are polymeric materials that can extend to 2 times their original length at room temperature and return to approximately their initial state when the force that provides this elongation is removed. These materials are polymers that have the ability to cross-link (Ayranci, 2019).

The important steps of rubber in history are given in Table 1.

Table 1: Important Steps in the History of Rubber (Ayrancı, 2019).

- In 1751, rubber was used in a technical sense for the first time.
- The first rubber factory was established in Paris in 1803.
- Charles Goodyear, who established the first rubber factory in 1839, discovered vulcanization.
- 1888 The first pneumatic bicycle tire was produced by John Boyd Dunlop.
- In 1909, the first synthetic rubber was produced by F. Holman at Bayer in Germany.

Gloves, vehicle tires, air suspension bellows, gaskets, hot and cold water hoses, dishwasher and washing machine parts, insulation elements, conveyor belt manufacturing, and shoe production are some of the products produced in the sector (Ayrancı, 2019).

Rubbers are obtained by adding many different additives to the resin obtained from the Hevea Brasiliensis tree. The type and amount of different types of additives depend on the performance expected from the product. The desired features of rubber include meeting the working requirements of the product, that is, the performance of the product, the compatibility of the rubber mixture with the process, method and machine used, and cost expectations. Whether the product obtained at the end of the work meets the desired performances is related to the homogeneity of the rubber, raw materials and other additives used in the mixture. Components added to the rubber mixture vary depending on the type of product desired in each study; They are fillers, softeners, process facilitators, anti-aging, activators, accelerators, cookers and retarders (Ayrancı, 2019).

Substances used in rubber mixture; Elastomers (natural or synthetic), Vulcanization agents (sulfur, sulfur-donating accelerators, organic peroxides, secondary vulcanization agents and metallic oxides), Accelerators, Accelerator activators and retarders, Anti-aging agents (antioxidants and antiozonates), Process aids, plasticizers, softeners and adhesives, Strengthening pigments and resins, Inert fillers and cost reducers, Substances used for special purposes (abrasives, blowing agents, colorants and fragrances), (Annicelli, 1990).

Since rubbers are hard materials, they must be made elastic. The process of rubber changing its chemical structure and making it irreversibly elastic is called vulcanization. Rubbers contain millions of polymer chains in their structures. Fillers are added to the most central point of this structure, that is, the node point. The added fillers are distributed homogeneously among the rubber molecules and are surrounded by polymer chains. A cross-linked network structure is formed and chemical bonding occurs. Thus, the material undergoes the vulcanization process by transforming from a viscous liquid into an elastic structure (Ayrancı, 2019).

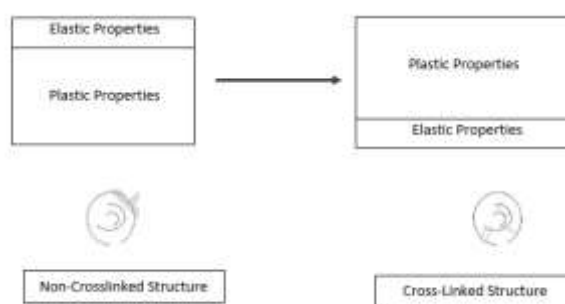


Figure 2: Structure of cross-linked polymer (Savran, 2001).

There are some basic structural differences between unvulcanized rubber and vulcanized rubber (Figure 2). Unvulcanized rubber is soft, sticky, has low strength value, high solubility and can be affected by heat. Vulcanized rubber, on the other hand, has a structure that is hard, non-sticky, has high strength value, is insoluble or slightly soluble, and is less affected by heat (Ayrancı, 2019).

mechanical properties of a rubber depend on its cross-link density. Elastic modulus and hardness increase with increasing cross-link density, and energy loss decreases.

As cross-linking increases, mechanical properties pass through a maximum. After this maximum point, the mechanical properties of the rubber mixture deteriorate and decrease due to the breakdown of some unstable polysulfide cross-links formed during the firing phase (Ayrançı, 2019).

Rubbers can also be obtained synthetically. Synthetic rubber is produced from monomers formed by processing petroleum and is named depending on the amount of monomers it contains. Isoprene, isobutylene, ethylene, styrene, butadiene and propylene are the most commonly used monomers in synthetic rubbers. Depending on the situation of the study, several of these monomers can be mixed in various proportions to meet different mechanical and chemical expectations (Ayrançı, 2019).

The synthetic rubber used in the production of nitrile gloves is NBR. NBR, whose chain structure is shown in Figure 6, is a copolymer consisting of acrylonitrile and butadiene monomers, and this copolymerization was first studied by E. Konrad and his colleagues in 1930. In the reaction mechanism, monomers, radical initiators, activators and catalysts are placed in a tank and a reaction is carried out for 5 to 12 hours at temperatures of 30-40 °C. If 70% conversion is achieved, the reaction is stopped. Unreacted monomers are removed from the medium, and then calcium chloride and aluminum are added to the medium, then washed and dried. In this case, the structure of acrylonitrile butadiene rubber is formed (Rızvanoğlu, 2023).

Nitrile butadiene (NBR) is a colloidal dispersion in aquatic environment (Misman and Azura 2018). It has a longer shelf life than natural rubber gloves (Sajeev and Chandra, 2023). NBR gloves are flexible, soft and comfortable. However, they have disadvantages such as lower sensitivity and rougher texture compared to NR gloves (Das, Nag, Naskar, Acharya, Bakchi, Ali, Roy, Tudu, & Bandyopadhyay, 2022). NBR is one of the most popular types of synthetic rubber due to its lower cost than other synthetic rubbers (Yew, Tham, Show, Ho, Ong, Law, Song, & Chang, 2020), (Das, Nag, Naskar, Acharya, Bakchi, Ali, Roy, Tudu and Bandyopadhyay, 2022). Additionally, due to its chemical structure, it has high resistance to oils, cold and heat (Saunders, Flather and Narasimhan, 2014). However, it is more preferred in terms of production as it has an advantage over natural latex in terms of cost, applicability and accessibility.

The use of carboxylated NBR (XNBR) has increased recently due to type 1 and type 4 allergic consequences caused by the protein in the structure of natural latex. This situation is also caused by the fact that the stability of natural latex changes easily with temperature and its low mechanical strength (Akabane, 2016). XNBR is a terpolymer of acrylonitrile, butadiene and methacrylic acid. Thanks to its cross-linking, it can increase properties such as strength and flexibility (Tobolsky, Lyons and Hata, 1968). This carboxylic structure of XNBR rubber creates a structure that is more resistant to chemicals, while ionic bonding occurs with metal oxides. (Phalen and Wong, 2015).

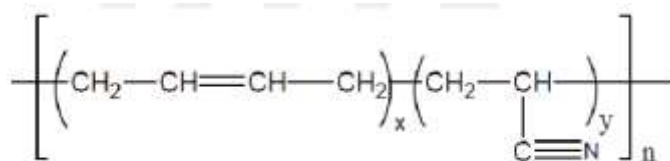


Figure 6: Chain structure of NBR (Öztürk, 2008)

Some physicochemical properties of NBR are given in Table 2.

Table 2: Properties of NBR Elastomers (Erkek, 2007)

Specific weight (gr/cm ³)	1.00
Tensile strength (MPa)	>25
Hardness (ShoreA)	30-90
Elasticity	middle
Tear resistance	middle
Wear resistance	good
Oxidation resistance	middle
Heat resistance	good
Low temperature flexibility	middle
Permanent format change	good
Permeation resistance	good
Flame resistance	bad
Acid resistance	good
Resistance to diluted acids	middle
Water resistance	good
Hydrocarbon resistance	middle
O ₂ and fluid resistance	bad
Resistance to oils and fuels	good
Dielectric qualities	bad

METHOD

In this study, it was decided to carry out an R&D study by the ESTAŞ A.Ş. team, as there were not enough sources in the literature about the chemicals and the ratios of these chemicals to be used in the preparation of recipes for the production of nitrile gloves. While creating the optimization table; 4 out of 5 chemicals were kept constant, and the effects of the other chemical on the glove at increasing and decreasing values were examined. This situation was evaluated separately for each chemical. The gloves produced have been physically tested in accordance with ASTM 6319 and EN 455 standards. According to the test results, a chemical optimization table was created (Table 3).

Table 3: Chemical Optimization Table

Chemical Name	Change in Usage Rates	Usage Range (%)	Breaking Force (N, min. 6)	Amount of Elongation (% , min. 500)	Tensile Strength (MPa, min. 14)	Water tightness	Weight / Thickness	pH
NBR	+	16				↓	↑	
	-	13				↑	↓	
Ca(NO ₃) ₂	+	30				↓	↑	
	-	20				↑	↓	
ZnO	+	1,3	↑	↓	↑			
	-	0,3	↓	↑	↓			
KOH	+	0,7	↓	↓	↓		↓	↑
	-	0,3	↑	↑	↑		↑	↓
S / Kükürt	+	0,6	↓	↓	↓		↓	↓
	-	0,2	↑	↑	↑		↑	↑

RESULTS

Considering the experimental findings, the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ratio increased with the thickness and weight of the glove. Increasing thickness and weight decreased the sealing rate. Conversely, the decrease in thickness and weight increased the sealing rate.

The amount of ZnO is directly proportional to the breaking force and tensile strength. While the strength and strength increased when the amount of ZnO increased, the ratio of strength and strength decreased when the amount of ZnO decreased.

The amount of KOH is inversely proportional to the breaking amount, elongation amount, tensile strength, weight and thickness, and directly proportional to pH. As the amount of KOH in the mixture increased, the breaking amount, elongation amount, tensile strength, weight and thickness decreased, while the pH ratio increased.

Increasing the NBR ratio increases the thickness and weight. Thickness and weight are inversely proportional to the sealing ratio. As the thickness and weight ratio increased, the sealing rate decreased.

The increase in the amount of S is directly proportional to the force and strength and inversely proportional to the amount of elongation. As the amount of S increased, the force and strength increased, while the elongation rate decreased.

DISCUSSION AND CONCLUSION

When preparing rubber chemicals, care must be taken to ensure that the mixture is homogeneous. When determining the mixture parameters, it should be taken into consideration that the mixture must have sufficient dispersion. Chemical mixtures were prepared considering these conditions.

According to the chemical optimization table (Table 3), it has been observed that when the amount of NBR increases, the sealing rate decreases, and the thickness and weight of the glove increases, and in cases where the NBR amount decreases, the sealing rate increases and there is a decrease in the thickness and weight of the glove.

It was concluded that with the increase in the rate of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ chemical, the weight and thickness of the glove increased, and with the decrease, there was a decrease in weight and thickness.

In order to ensure the homogeneity and particle size of the mixture, ZnO powders were mixed with the help of a ball crusher and the particle sizes were sieved to a maximum of 100 microns. It was observed that when the ratio of ZnO chemical used in the mixture was increased, there was an increase in the breaking force and tensile strength, but there was a decrease in the amount of elongation. Likewise, when the ZnO ratio was reduced, there was a decrease in the breaking force and tensile strength, but an increase in the amount of elongation.

In addition, Yıldızhan (2022) stated in his study that ZnO also changes the surface appearance, as the amount of inclusion increases, ionic bonding increases, and it should be taken into account that agglomeration will also increase, and that increasing agglomeration has negative effects on wear and surface appearance.

Increasing the amount of KOH in the mixture caused a decrease in the breaking amount, elongation amount, tensile strength, weight and thickness, and an increase in the pH ratio, while decreasing the KOH amount resulted in an increase in the breaking amount, elongation amount, tensile strength, weight and thickness, and a decrease in the pH ratio.

One of the most important parameters to pay attention to is the vulcanization process. In the vulcanization process, the desired temperature, time and pressure settings must be made correctly. It was concluded that when the ratio of the chemical S used as vulcanization agent was increased, there was an increase in the breaking force and tensile strength but a decrease in the amount of elongation. When the chemical ratio was reduced, there was a decrease in the breaking force and tensile strength but an increase in the amount of elongation.

The ideal usage range has been determined according to the usage ranges of these chemicals used in the production of our gloves, given in Table 3. Gloves were produced by preparing a product recipe

according to this usage range. The average physical test results of the gloves produced are given in Table 4. The physical test results given in the table meet the requirements of the relevant reference standard.

CHEMICAL NAME	USE RANGE (%)	IDEAL USE RATE DETERMINED AS A RESULT OF OPTIMIZATION STUDY	PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE GLOVE ACCORDING TO THE IDEAL USE RATE				
			Breaking force (min. 6 N)	Amount of extension (min. %500)	Tensile strength (min. 14 MPa)	Tensile strength (mm)	Weight (g)
NBR	13-16	15	7,5	540	23	0,11	6
Ca(NO ₃) ₂	20-30	21,6					
ZnO	0,3-1,3	0,9					
KOH	0,3-0,7	0,45					
S	0,2-0,6	0,21					

Table 4: Ideal Usage Rates Determined Based on Test Results

The most important contribution of this study is to ensure that the gloves we use in our daily lives and work are more durable and of higher quality, thereby reducing the amount of glove waste. In addition, the gloves used reduce the bacterial effect on the hands and reduce the impact of external contamination. Ensuring that a single type of glove can be used in many different sectors, reducing waste and reducing the cost with multiple use puts this glove in a very advantageous position in the sector (Yıldızhan, 2022).

The rubber industry provides services in a wide variety of different areas. Therefore, the increase in the number of sectors has increased the competitive conditions in the industry and this has brought customer satisfaction to the fore. These developments have led to an increase in raw material inputs. Manufacturers have turned to efforts to obtain better quality products without increasing costs. In order to optimally obtain the expected properties of the final product, all steps, starting from the formulation, should be well known and all points that may have an impact on the properties of the final product should be taken into consideration throughout the process.

REFERENCES

Akabane, T. (2016). Production method & market trend of rubber gloves. *International Polymer Science and Technology*, 43(5), 45-50.

Alenius H, Turjanmaa K, Palosuo T. Natural rubber latex allergy. *Occupat Environ Med* 2002;59:419–424.

Allendorf, K., & Ghimire, D. (2012). Determinants of marital quality in an arranged marriage society. *Population Studies Center Research Reports*, 12-758, USA.

Ansell, A Revised Guide to EN Standards, http://www.ansell.eu/industrial/pdf/en-guide/EN%20Guide_EN.pdf (Erişim tarihi: 12/11/2015).

Ayrancı, E. (2019). Determination of Tear Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber Nanocomposites Vulcanized with Sulfur According to Different Temperature Values (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).

Cai, Z., Čadek, D., Jindrová, M., Kadeřábková, A., & Kuta, A. (2022). Physical Properties and Biodegradability Evaluation of Vulcanized Epoxidized Natural Rubber/Thermoplastic Potato Starch Blends. *Materials*, 15(21), 7478.

Chang, Y., Chang, C., & Chen, C. (2017). Transformational leadership and corporate entrepreneurship. *Leadership & Organization Development Journal*, 38(6), 812-833.

Chen X, Shang Y, Yao S, Liu R, Liu H. Perioperative care provider’s considerations in managing patients with the COVID-19 infections. *Transl Perioper Pain Med* 2020;7:216–223.

Das, D.; Nag, S.; Naskar, H.; Acharya, S.; Bakchi, S.; Ali, S.S.; Roy, R.B.; Tudu, B.; Bandyopadhyay, R. Personal Protective Equipment for COVID-19: A Comprehensive Review. In *Healthcare Informatics for Fighting COVID-19 and Future Epidemics*. EAI/Springer Innovations in Communication and Computing; Garg, L., Chakraborty, C., Mahmoudi, S., Sohmen, V.S., Eds.; Springer Cham, 2022; pp. 141–154 ISBN 978-3-030-72751-2

- Erkek, S. (2007). Effect of carbon black/oil and carbon black/filler ratio on the physico-mechanical properties of EPDM, NBR and SBR elastomers in different vulcanization systems. Master's Thesis, Çukurova University, Institute of Science, Department of Chemistry, Adana.
- Farrukh, M., Lee, J. W. C., & Shahzad, I. A. (2019). Intrapreneurial behavior in higher education institutes of pakistan. *Journal of Applied Research in Higher Education*, 11(2), 273-294.
- <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/disposable-medical-glovesmarket-101484>.
- Kwon KT, Ko J-H, Shin H, Sung M, Kim JY. Drive-through screening center for COVID-19: a safe and efficient screening system against massive community outbreak. *J Korean Med Sci* 2020;35.
- Misman, M. A. ve Azura, A. R. (2018). The Mechanical Properties Enhancement of Biodegradable Aminofunctional Starch/Carboxylate Nitrile Butadiene Rubber Latex Films, doi:10.20944/preprints201804.0324.v1
- Naktiyok, A. (2004). *Innovation and Entrepreneurship in Business: Theory and Practice*. Istanbul: Beta Printing Publishing Distribution.
- Occupational Health and Safety Law No. 6331, T.R. Official Gazette, 30 June 2012.
- Osborne, M. P., William, F., ve Halsted, S. (2007). William Stewart Halsted : his life and contributions to surgery Early training, 8.
- Öztürk, E., (2008). Effect of Accelerators on Vulcanization of Different Rubber Mixtures. Sakarya University, Institute of Science and Technology, Master's Thesis, Sakarya, 11-12, 27-28, 33p.
- Passador, F. R., Rodolfo Jr, A., & Pessan, L. A. (2009). In situ dynamic vulcanization of poly (vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene rubber blends. *Journal of Macromolecular Science*®, 48(2), 282-298.
- Patrawoot, S., Tran, T., Arunchaiya, M., Somsongkul, V., Chisti, Y., & Hansupalak, N. (2021). Environmental impacts of examination gloves made of natural rubber and nitrile rubber, identified by life-cycle assessment. *SPE polymers*, 2(3), 179-190.
- Personal Protective Equipment Regulation, T.R. Official Gazette, 29 November 2006.<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/disposable-gloves-market>.
- Phalen, R. N. ve Wong, W. K. (2015). Polymer properties associated with chemical permeation performance of disposable nitrile rubber gloves. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 41449.
- Regulation on the Use of Personal Protective Equipment in Workplaces, T.R. Official Gazette, 02 July 2013.
- Sajeev, S.; Chandra, G. Disposable Gloves Market Size, Share, Trends & Industry Analysis 2023 Available online: <https://www.alliedmarketresearch.com/disposable-gloves-market> (accessed on 19 May 2020).
- Saunders P., Flather M., Narasimhan D. (2014), United States Patent No: US 8,656,518 B2.
- Savran, H. 2001. *Elastomer Technology-1*. Acar Printing, Istanbul, 136p.
- Tabary, M., Araghi, F., Nasiri, S., & Dadkhahfar, S. (2021). Dealing with skin reactions to gloves during the COVID-19 pandemic. *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 42(2), 247-248.
- Tobolsky, A.V., Lyons, P.F., ve Hata, N. (1968). Ionic clusters in high-strength carboxylic rubbers. *Macromolecules*, 1(6), 515-519.
- Yew, G.Y.; Tham, T.C.; Show, P.L.; Ho, Y.C.; Ong, S.K.; Law, C.L.; Song, C.; Chang, J.S. Unlocking the Secret of Bio-Additive Components in Rubber Compounding in Processing Quality Nitrile Glove. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2020 191:1 2020, 191, 1–28, doi:10.1007/S12010-019-03207-7.

SYNTHESIS OF OCTA-SUBSTITUTED OXO-TITANIUM PHTHALOCYANINE AND INVESTIGATION OF COLORIMETRIC pH-SENSOR ACTIVITIES

Ebru YABAŞ

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Advanced Technology Application and Research Center, Sivas, Türkiye

ABSTRACT

In this study, an imidazole octasubstituted oxo-titanium phthalocyanine compound with interesting spectroscopic properties was synthesized. This compound was purified by washing with solvents. The synthesized compound was characterized by FT-IR, NMR, UV-Vis and elemental analysis. The pH sensitivity of the new compound obtained in acidic and basic environments was examined. As a result, it was determined that the imidazole octasubstituted oxo-titanium phthalocyanine compound showed colorimetric pH sensor properties.

Keywords: Phthalocyanine, titanium, imidazole, pH sensor, spectroscopy

ÖZET

Bu çalışmada ilginç spektrokopik özelliklere sahip imidazol oktasüstitüye oxo-titanyum ftalosiyanın bileşiği sentezlendi. Bu bileşik çözücülerle yıkanarak saflaştırıldı. Sentezlenen bileşik, FT-IR, NMR, UV-Vis ve elemental analiz ile karakterize edildi. Elde edilen yeni bileşiğin asidik ve bazik ortamda pH duyarlılığı incelendi. Sonuç olarak, imidazol oktasüstitüye oxo-titanyum ftalosiyanın bileşiğinin kolorimetrik pH sensör özellik gösterdiği tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, titanyum, imidazol, pH sensör, spektroskopi

INTRODUCTION

Phthalocyanines of the class of porphyrin are compounds with stable π -conjugated system. Phthalocyanines are known for their very poor solubility in many solvents. This property seriously limits potential applications of these compounds. Their solubility can be increase by substituents and metals. The substituted groups may be attached to the phthalocyanine ring at peripheral, non-peripheral or axial positions. The intense blue-green color of phthalocyanines, combined with their thermal and chemical stability, has gained importance in many areas of application. Phthalocyanines with stable π -conjugated systems are of interest in many applications because of their photo-sensitivity, high fluorescence quantum yield, and strong absorption at high wavelengths such as 600-750 nm. Phthalocyanines are highly sharp in color and give characteristic absorption peaks in the ultraviolet region. Phthalocyanines have two typical UV-Vis spectra at 600-700 nm (Q band) and about 300-400 nm (B band) in the visible region (Günsel et. Al., 2018; McKeown, 1998; Claessens; Erdogmuş, 2010). The characteristic Q-bands of phthalocyanines provide information about whether they are metal or non-metal. Phthalocyanines have a wide range of applications due to their chemical, optical, electrical and electrochemical properties. Phthalocyanines were first obtained in low yield by boiling o-cyanobenzamide in ethanol. Linstead and his colleagues obtained metallic phthalocyanine in 40% yield by heating o-cyano benzamide with magnesium or antimony metals or magnesium oxide or magnesium carbonate salts at 240 °C (McKeown, 1998; Claessens et. al., 2001).

Imidazole compounds, which are from the heterocyclic compound class and are frequently used especially in biomedical fields, attract interest in many areas due to the changes they show in acidic and basic environments. In the literature, absorption and fluorescence-based pH sensor properties resulting from the transformation of structures containing imidazole groups into protonated and deprotonated forms, respectively, in acidic and basic environments are examined (Beneto et. al., 2013; Saleh et. al.,

2008; Cheng et. al., 2013; Chen et. al., 2018; Cheng et. al., 2016; Chenga et. al., 2012; Topal et. al., 2013; Zhang and Guo, 2012; Akçay et. al., 2013; Akçay et. al., 2012; Zhang et. al., 2014; Przybył and Janczak, 2016; Dong et. al., 2019; Bhattacharya et. al., 2019; Jamoussi et. al., 2020; Günsel et. al., 2021; Chakroun et. al., 2021).

In our study, imidazole substituted titanium phthalocyanine compounds, the synthesis and characterization of which were carried out in our laboratory, were used in order to combine phthalocyanine and imidazole derivatives with interesting properties.

METHOD

All solvents used in the compound synthesis were first dried using special methods (Armarego and Chai, 2003) and then through a molecular sieve and used. The reaction was carried out in nitrogen atmosphere. The disubstituted phthalonitrile compound used as the starting material was synthesized according to the literature (Yabaş et. al., 2012). UV-Vis spectra were recorded on a Shimadzu UV-1800 UV-Vis spectrophotometer. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the compound was measured on a 400 MHz NMR spectrometer. FT-IR spectra were measured by preparing a KBr pellet on an AT1 Unicam-Mattson 1000 spectrometer. The melting point of the compound was determined with the Electrothermal 9100 melting point detector.

Synthesis of imidazole octasubstituted oxo-titanium phthalocyanine

A mixture of imidazole disubstituted phthalonitrile and titanium(IV) butoxide in n-pentane (2 mL) was heated at 180°C in the presence of 1,8-diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) for 30 hours. The resulting mixture was precipitated with hexane and ether, filtered and dried. The green solid was washed sequentially with MeOH and acetone, then dried in vacuum. The resulting dark green solid was soluble in DMF and DMSO. Yield: 55%. M.p.: >300°C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C), (δ : ppm): 13.9 (br s, 8H, Im-NH, disappeared on D $_2$ O addition); 9.7-7.0 (br m, 82H, Ar-H). FT-IR (KBr pellet) ν (cm^{-1}): 3205; 3086; 1616; 1471; 760.

DISCUSSION AND CONCLUSION

The synthesis of the compound is shown in figure 1. As shown in the figure, oxo-titanium phthalocyanine compound octasubstituted to imidazole was synthesized as a result of the tetramerization reaction in the presence of the metal salt of the phthalonitrile derivative. The synthesized compound was easily purified by washing with solvents. The obtained compound was characterized by FT-IR, NMR, UV-Vis and elemental analysis.

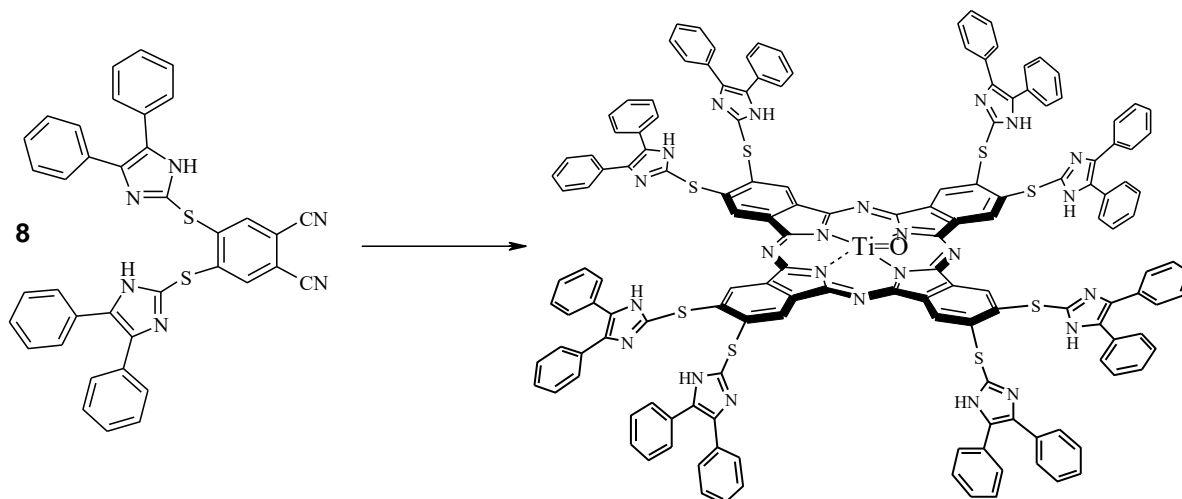


Figure 1. Synthesis of imidazole octasubstituted oxo-titanium phthalocyanine compound.

In the FT-IR spectrum of imidazole octasubstituted oxo-titanium phthalocyanine, it was observed that the sharp $\text{C}\equiv\text{N}$ characteristic vibration band of the disubstituted phthalonitrile compound, which appeared at 2233 cm^{-1} , disappeared. This shows that the reaction has occurred and is completed.

In the NMR spectrum of the synthesized phthalocyanine compound, aromatic-H peaks were observed as wide multiplet peaks in the range of 9.7-7.0 ppm, while the peak belonging to the imidazole -NH group was observed broadly at 13.9 ppm. The integral ratios of the peaks in the NMR spectrum are compatible with the structure of the compound.

In addition, the elemental analysis results of the synthesized compound are in agreement with the theoretically calculated values.

The pH sensitivity of the synthesized phthalocyanine compound was investigated in DMSO solution. The pH of the solution of the compound in DMSO was changed using perchloric acid (HClO_4) and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH). pH data were measured using a glass electrode in an electronic pH meter. It was observed that the compound had distinct color transformations over a wide pH range. As a result of the results obtained, it can be said that the synthesized compound has pH-sensor and indicator properties and has application potential in related fields.

REFERENCES

- Akçay, H. T., Bayrak, R., Karslıoğlu, S., Şahin, E. (2012). Synthesis, characterization and spectroscopic studies of novel peripherally tetra-imidazole substituted phthalocyanine and its metal complexes, the computational and experimental studies of the novel phthalonitrile derivative. *J Organomet Chem*, 713, 1-10.
- Akçay, H. T., Bayrak, R., Demirbaş, Ü., Koca, A., Kantekin, H., Degirmencioğlu, I. (2013). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of peripherally tetra-imidazole substituted metal free and metallophthalocyanines. *Dyes Pigm*, 96, 483-494.
- Armarego, W.L.F., Chai, C.L.L. (2003). Purification of Laboratory Chemicals. Fifth ed. Tokyo: Butterworth/Heinemann.
- Beneto, A. J., Thiagarajan, V., Siva, A. (2013). A Tunable Ratiometric pH Sensor Based on Phenanthro[9,10- d]imidazole covalently linked with vinylpyridine. *RSC Adv*, 1-3.
- Bhattacharya, S., Biswas, C., Raavi, S. S. K., Krishna, J. V. S., Koteshwar, D., Giribabu, L., Rao, S. V. (2019). Optoelectronic, femtosecond nonlinear optical properties and excited state dynamics of a triphenyl imidazole induced phthalocyanine derivative. *RSC Adv*, 9, 36726-36741.
- Chakroun, R., Jamoussi, B., Al-Mur, B. A. (2021). Timoumi, K. Essalah, Impedance Spectroscopy and Dielectric Relaxation of Imidazole Substituted Palladium(II) Phthalocyanine (ImPdPc) for Organic Solar Cells. *ACS Omega*, 6, 10655-10667.
- Chen, X., Chen, Z., Hu, B., Cai, P., Wang, S., Xiao, S., Wu, Y. L., Chen, X. (2018). Synergistic Lysosomal Activatable Polymeric Nanoprobe Encapsulating pH Sensitive Imidazole Derivative for Tumor Diagnosis. *Small*, 14, 1703164-1703172.
- Cheng, F., Tang, N., Chen, J., Chen, G. (2013). Luminescent pH sensor of a novel imidazole-containing hexanuclear Ru(II) polypyridyl complex. *Spectrochim Acta A*, 114, 159-163.
- Cheng, F., Yu, S., He, C., Ren, M., Yin, H. (2016). Two star-shaped tetranuclear Ru(II) complexes containing uncoordinated imidazole groups: synthesis, characterization, photophysical and pH sensing properties. *Luminescence*, 31, 712-721.
- Cheng, F., Tang, N., Chen, J., Chen, L. (2012). Proton-induced fluorescence switch of a novel hexanuclear Ru(II) polypyridyl complex containing imidazole ring. *Sensors Actuat B-Chem*, 171-172, 102-109.
- Claessens, C.G., Blau, W.J., Cook, M.J., Hanack, M., Nolte, R.J.M., Torres, T., Wöhrle, D. (2001). Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: The Quest for Applicable Optical Properties. *Monatsh Chem*. 132, 3-11.

- Dong, L., Xu, T., Chen, W., Lu, W. (2019). Synergistic multiple active species for the photocatalytic degradation of contaminants by imidazole-modified g-C₃N₄ coordination with iron phthalocyanine in the presence of peroxymonosulfate. *Chem Engin J*, 357, 198-208.
- Erdogmuş, A., Durmuş, M., Uğur, A. L., Avciata, O., Avciata, U., Nyokong, T. (2010). Synthesis, photophysics, photochemistry and fluorescence quenching studies on highly soluble substituted oxotitanium(IV) phthalocyanine complexes. *Synt Met*, 160 (2010) 1868-1876.
- Günsel, A., Kırbaç, E., Tüzün, B., Erdoğan, A., Bilgiçli, A. T., Yaraşır, M. N. (2019). Selective chemosensor phthalocyanines for Pd²⁺ ions; synthesis, characterization, quantum chemical calculation, photochemical and photophysical properties. *J Mol Struct*, 1180, 127-138.
- Günsel, A., Taslimi, P., Yaşa Atmaca, G., Bilgiçli, A. T., Pişkin, H., Ceylan, Y., Erdoğan, A., Yaraşır, M. N., Gülçin, İ. (2021). Novel potential metabolic enzymes inhibitor, photosensitizer and antibacterial agents based on water-soluble phthalocyanine bearing imidazole derivative. *J Mol Struct*, 1237, 130402-130414.
- Jamoussi, B., Chakroun, R., Timoumi, A., Essalah, K. (2020). Synthesis and Characterization of New Imidazole Phthalocyanine for Photodegradation of Micro-Organic Pollutants from Sea Water. *Catalysts*, 10, 906-926.
- McKeown, N.B. (1998). Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press.
- Przybył, B., Janczak, J. (2016). Complexes of zinc phthalocyanine with monoaxially coordinated imidazole-derivative ligands. *Dyes Pigm*, 130, 54-62.
- Saleh, N., Al-Soud, Y. A., Nau, W. M. (2008). Novel fluorescent pH sensor based on coumarin with piperazine and imidazole substituents. *Spectrochim Acta A*, 71, 818-822.
- Topal, S. Z., Önal, E., Gürek, A. G., Hirel, C. (2013). pH-induced “off-on-off” type molecular switch behaviors of zinc and free tetraimidazophthalocyanines. *Dalton Trans*, 42, 11528-11536.
- Yabaş, E., Sülü, M., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2012). Electrical and electrochemical properties of double-decker Lu(III) and Eu(III) phthalocyanines with four imidazoles and N-alkylated imidazoles. *Polyhedron*, 42, 196-206.
- Zhang, X. F., Guo, W. (2012). Imidazole Functionalized Magnesium Phthalocyanine Photosensitizer: Modified Photophysics, Singlet Oxygen Generation and Photooxidation Mechanism. *J Phys Chem A*, 116, 7651-7657.
- Zhang, X. F., Lin, Y., Guo, W., Zhu, J. (2014). Spectroscopic insights on imidazole substituted phthalocyanine photosensitizers: Fluorescence properties, triplet state and singlet oxygen generation. *Spectrochim Acta A*, 133, 752-758.

**AHŞAP TRAVERSLERİN SERVİSE HAZIRLANMASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA
A STUDY ON THE PREPARATION OF WOODEN SLEEPERS FOR SERVICE**

Mustafa DURSUNŞAR¹

¹*Öğr. Gör., Yozgat Bozok Üniversitesi, Sorgun Meslek Yüksekokulu, Yozgat, Türkiye.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4278-2744>*

Musa YILMAZ²

²*Öğr. Gör., Yozgat Bozok Üniversitesi, Sorgun Meslek Yüksekokulu, Yozgat, Türkiye.*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3912-5607>*

ÖZET

Demiryolu taşımacılığı hem yük hem de yolcu taşımacılığı için küresel ölçekte tercih edilen bir ulaşım sektörü olup sürdürülebilir ve verimli bir sistem olarak öne çıkmaktadır. Gelişen teknoloji, demiryolu taşımacılığını daha cazip hale getirmektedir. Bu gelişmeler, demiryollarındaki hızları ve dingil yüklerini artırma fırsatları sunmaktadır. Ancak, maliyet ve çevresel faktörler nedeniyle bazı uygulamaların ve hat bileşenlerinin kullanımı azalmaktadır.

Traversler, demiryolu üstyapısının kritik bir bileşeni olup raylara destek sağlamak, raylara yataklık yapmak ve ekartmanı korumak gibi görevleri vardır. Aynı zamanda demiryolu taşıtlarının dingil yüklerini balasta dengelemekte kritik bir rol oynarlar. Dünya genelinde, demiryolu sistemlerinin çeşitliliği ve farklı çevresel şartlar, taşıt tipleri ve yükler gibi faktörlere dayalı olarak, traversler farklı malzemelerden üretilirler. Ahşap traversler, demiryolu üstyapısında genellikle hemzemin geçit, gar, makas ve köprülerde kullanılan önemli bir bileşen olmasına rağmen, günümüzde çeşitli doğal ve beşerî nedenlerle tercih edilmez hale gelmiştir. Demiryolu taşıtlarının artan yükleri ve hızları, ray ve travers boyutlarında büyümeyi beraberinde getirmiş ve bu büyümeyi desteklemek için teknolojik gelişmeler önemli bir rol oynamıştır. Ancak, ahşap traverslerin kullanım alanları sınırlanmış ve çatlama bu traverslerin ömürlerini kısaltmıştır.

Bu çalışma, ahşap traverslerin bakım ve servise hazırlık süreçlerini incelemekte ve bu uygulamaların ahşap traverslerin olumsuz etkilerini azaltmaya yardımcı olduğunu göstermektedir. Ahşap traverslerin bakım ve servis uygulamaları, demiryolu taşımacılığının konforunu ve güvenliğini artırarak demiryolu hizmet ömrünü uzatmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Raylı Sistem, Demiryolu, Ahşap Travers, Travers Hataları

ABSTRACT

Rail transportation is a globally preferred mode of transportation for both freight and passenger services, recognized for its sustainability and efficiency. Advancements in technology have made railway transportation increasingly attractive, offering opportunities to enhance speeds and axle loads on railroads. However, due to cost and environmental factors, the utilization of certain practices and track components is decreasing.

Sleepers, as a critical component of railway infrastructure, serve various functions including providing support to the rails, acting as a foundation for the tracks, and preserving the ballast. Additionally, they play a pivotal role in balancing the axle loads of railway vehicles. Worldwide, sleepers are manufactured from various materials to accommodate the diversity of railway systems, environmental conditions, types of vehicles, and loads. Although wooden sleepers have traditionally been a significant component in railway infrastructure, particularly for applications such as level crossings, stations, turnouts, and bridges, they have become less preferred today due to a variety of natural and human-induced reasons. The increasing loads and speeds of railway vehicles have led to the growth of rail and sleeper dimensions,

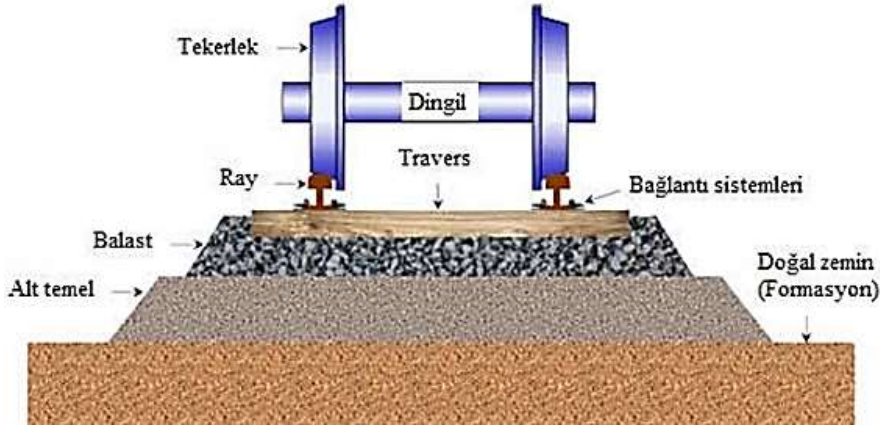
with technological advancements playing a crucial role in supporting this expansion. Nevertheless, the usage of wooden sleepers has been restricted, and cracking issues have shortened their lifespan.

This study examines the maintenance and preparation processes for wooden sleepers, demonstrating that these practices help mitigate the adverse effects on wooden sleepers. Maintenance and service applications for wooden sleepers contribute to extending the service life of railway systems, thereby enhancing the comfort and safety of railway transportation.

Keywords: Rail Systems, Railway, Wooden Sleepers, Sleeper Defects

1. Giriş

Travers; rayları destekleyen, raylara yataklık yapan ve ekartmanı koruyan demiryolu üstyapısının en önemli elemanlarından biridir. Traversin, demiryolu taşıtlarından gelen dingil yüklerini balasta ileten önemli bir rolü de vardır. Dünyadaki çeşitli yolcu ve yük taşımacılığı yapılan demiryollarında çevre koşulları, taşıt türleri, dingil yükleri vb. gibi çeşitli birçok faktörden dolayı farklı malzemelerden imal edilen traversler kullanılmaktadır (Chandra, 2007; Esveld & Esveld, 2001). Değişik kapasite ve hızlar için kullanılan çeşitli demiryollarında kullanılan farklı malzemelerden imal edilen traverslerden beklenen birçok fonksiyon vardır.



Şekil 1. Demiryolu hat yapısı (YAZICI, 2020)

Traverslerden istenen fonksiyonlar şunlardır (Arlı, 2015):

- Ray ayakları ve bağlantıların sabitlenmesine imkân vermek ve destek sağlamak
- Raylardan gelen yükleri karşılamak ve bu yükleri üniform bir şekilde balasta iletmek
- Raylar arasındaki açıklığı, eğimi ve kot farkını korumak
- İki ray arasında yalıtımı sağlamak
- Uzun zaman periyotlarında, mekanik etkiler ve kötü hava koşulları sonucu meydana gelen aşınmaya karşı mukavemet göstermek

Demiryolunda taşınan yüklerin ve hızların artmasıyla beraber ray ve travers ölçülerinde de büyüme olmuştur. Demiryolu elemanlardaki bu büyüme, teknolojik çalışmaların etkisiyle demiryolu elemanlarının ömrünü uzatmıştır. Fakat kullanım alanı daralan ahşap traversin en büyük problemi olan çatlama olayı, ahşap traversin kullanım ömrünü kısalmaktadır.



Şekil 2. Ahşap traversin çatlama ve kırılması

Ahşap traverslerin çatlaması, demiryolu güvenliğini tehdit etmekte ve tehlikeye yol açmaktadır. Çeşitli nedenlerden dolayı çatlayan ahşap traversler, kullanıma alınmadan önce çeşitli uygulamalardan geçirilmektedir. Bu uygulamalardan sonra kullanıma alınan ahşap traverslerin dayanımı artmakta ve ömrü uzamaktadır.

2. Travers

Traversler, genellikle rayları taşıyan ve sabitlendiği raylara dik olarak yerleştirilmiş elemanlardır. Üzerine gelen yükleri raydan balasta ve altyapıya aktarmak için kullanılırlar. Komşu iki travers eksenini arasındaki mesafe genelde 60-63 cm olup, eker olarak adlandırılmaktadır (Saxena & Arora, 2004).

2.1. Traversin Görevleri

Traversin görevleri genel olarak şunlardır (Clifford Frederick Bonnett, 2005; Clifford F Bonnett, 2013; Esveld & Esveld, 2001; Kilic & Çerçioğlu, 2016; Yi, 2017):

- Raydan gelen kuvvetleri balasta iletmek
- Yatay ve uzunlamasına kuvvetleri iletmek
- Elektriksel olarak rayları izole etmek
- Seyir yolunu emniyete almak
- Raylar ile balast arasında elastik bir şekilde hareket ederek titreşim ve darbeleri azaltmak
- Yol geometrisini korumak
- Rayların traverse 1/20 veya 1/40 eğimle montesini sağlamak
- Yatay ve düşey yönde yeterli mekanik dayanımda olmak
- Rayları ekartmanında ve sabit tutmak
- Hat geometrisini servis ömrü boyunca düzgün tutmak

2.2. Traverslerde Aranılan Özellikler

Traverslerde aranılan bazı özellikler şunlardır (Indraratna, Rujikiatkamjorn, & Salim, 2023; D. K. Kumar & Sambasivarao, 2014; Liang et al., 2021):

- Travers malzemesi aşınma, kırılma, ezilme, dış etkilere vs. karşı mukavemetli olmalı
- Yeterli elastikiyete sahip olmalı
- Altında bulunan balastı kırılmamalı, balastın içine montajı ve sökümü kolay olmalı
- Traverslerin tasarımı ekartman, alıyman, kurba uygun olacak şekilde tasarlanmalı
- Muhafazası kolay olmalı, çok ağır ve çok hafif olmamalı
- Üretim ve bakım maliyeti ekonomik olmalı
- Yüksek hız ve aşırı yüklerle karşı gürültü ve darbeyi azaltacak dirençte olmalı
- Rayların yalıtımı için izolasyona elverişli olmalı
- Haşere ve rutubete karşı dayanıklı olmalı
- Sabotaj ve hırsızlığa karşı gerekli önleme sahip olmalı
- Travers ve bağlantı elemanlarının tasarımı, rayların tespiti ve sökümünün kolay yapılabileceği şekilde olmalı

2.3. Travers Çeşitleri

Raylı sistemlerde kullanılan traversler ahşap, demir, beton, plastik ve kompozit olmak üzere beş çeşittir. Son yıllarda beton, plastik ve kompozit traversler geniş kullanım alanı bulmuş olup, ahşap ve demir travers kullanımı azalmıştır. Ayrıca çeşitli amaçlarla kullanılan travers içermeyen hatların sayısı da artmaktadır.

Tablo 1. Traverslerin karşılaştırılması (Ferdous et al., 2015; A. S. Kumar & Muthukannan, 2019)

Özellik	Ahşap	Beton	Çelik
Uygulanabilirlik	Kolay	Zor	Zor
İşlenebilirlik	Kolay	Zor	Zor
Kullanım ve Kurulum	Kolay	Zor	Zor
Dayanıklılık	Düşük	Yüksek	Düşük
Bakım	Yüksek	Düşük	Yüksek
Yenilenme	Kolay	Zor	Zor
Mevcutiyet	Düşük	Yüksek	Yüksek
Maliyet	Yüksek	Çok Yüksek	Çok Yüksek
Bağlantı Elemanları	İyi	Çok İyi	Zayıf
Balast Etkileşimi	Çok İyi	Çok İyi	Zayıf
Elektrik İletkenliği	Düşük	Yüksek	Çok Yüksek
Darbe	Yüksek	Düşük	Orta
Ağırlık (kg)	60-70	285	70-80
Servis Ömrü (yıl)	20-30	60	50
Isıl işlem	Yumuşak ağaçlara uygulanır	Yok	Yok
Hurda fiyatı	Az	Yok	Çok
Tip	Yumuşak ve sert ağaç	Monoblock ve twinblock beton	Y şekil çelik travers
Avantajları	İşlenmesi ve değişimi kolay	Uzun servis ömrü, Düşük bakım masrafı, Stabil ve yüksek hızlarda kullanım	İşletilmesi kolay, Yaşam ömrü uzun
Dezavantajları	Mekanik ve biyolojik dağılma	Taşıma, Dökmesi, Bakımı ileri teknik gerektirir	Korozyon

3. Ahşap Travers

Çam, kayın, meşe, okaliptüs ve azobe ağaçlarından imal edilirler. Ormanların azalması, üretim maliyetinin fazla olması ve yüksek hız yapılan hatlara uygun olmaması vb. nedenlerle kullanım alanları daralmıştır. Bu yüzden sadece makaslarda (Clifford Frederick Bonnett, 2005), çelik köprülerde ve yolun özellik arz eden bölümlerinde kullanılmaktadır. Ahşap travers imalinde kullanılacak ağaçlar genel olarak şu özelliklere sahip olmalıdır (Kilic & Çerçioğlu, 2016):

- Budaksız olmalı
- Doğrusal olmalı
- Çürük ve çatlak olmamalı
- Dayanıklılığı için basınç ile verilecek kimyasal maddeyi emme yeteneği olmalı

Ahşap traversler, kullanım amacına göre değişik ölçülerde imal edilirler. Ahşap traverslerin kullanıldığı yerler ve imalat ölçülerine ait genel bilgiler şunlardır:

Tablo 2. Ahşap traverslerin ölçüleri (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019)

Kullanım Yeri	Üst Genişlik (cm)	Alt Genişlik (cm)	Yükseklik (cm)	Boy (cm)
Normal Yollar	18-20	23-36	13-16	260-270
Makaslar	20-22	26-30	15-16	270-510
Çelik Köprüler	22-26	22-36	22-27	260-270

Normal boydaki ahşap traverslerin ağırlığı 85-110 kg, ortalama ömürleri ise 15-30 yıl arasında değişmektedir (Indraratna et al., 2023). Bazı ilaçlanmış ahşap traverslerin ömrü; meşe traversi 25, kayın traversi 30, azobe tropik 45 ve tünellerde kullanılan jarrah veya benzeri sert ağaçlar için 50 yıldır (Arlı,

2015). Ahşap traverslerin çapraz itme dirençleri %15 veya daha az olduğundan, 160 km/h üzerindeki hızlar için tasarlanan hatlar için uygun değildir (Clifford Frederick Bonnett, 2005).

3.1. Ahşap Traversin Özellikleri

Ahşap traverslerin en büyük avantajı tüm demiryolu taşıtları için rahatlıkla kullanılabilir olmasıdır. Ahşap traverslerin kurulması, sökülmesi ve yenisi ile değiştirilmesi gibi bakım işlemleri çok rahatlıkla yapılabilmektedir. Bu bakım işlemleri için karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu avantajlarının yanı sıra, mekanik ve biyolojik dağılma sonucunda ömürleri azalmakta olup, bu durum ahşap traverslerin en büyük dezavantajı olarak görülmektedir. Ayrıca ahşap traverslerin üretiminde kullanılan kaliteli ağaçlardaki azalma ve yeni kompozit traverslerin üretilmesi, ahşap traverslerin kullanımını azaltmaktadır. Kompozit traverslerin pahalı olması ve her yerde kullanılmamasından dolayı ahşap traversler aktif olarak kullanılmaya devam edilmektedir. Ahşap traverslerin biyolojik ve kimyasal dağılmasını engellemek ve ömrünü artırmak amacıyla ahşap üzerine çeşitli kimyasal işlemler yapılmaktadır. Bu işlemler ise insan sağlığı ve doğa için zararlıdır (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019).

Tablo 3. Ahşap traverslerin karşılaştırılması (Esveld & Esveld, 2001; Indraratna et al., 2023; D. K. Kumar & Sambasivarao, 2014; Liang et al., 2021; YAZICI, 2020)

Olumlu Yönleri	Olumsuz Yönleri
Balasta zarar vermez	
Yapılan bura daha kalıcıdır	
Ucuz ve kolay imal edilebilir	
Darbe ve titreşimleri iyi şekilde hapseder	Rutubet ve haşereye karşı hassastır
Zarar verilmeden kolay taşınabilir orta ağırlıktadır	Dresaja dayanıksızdır, yol genellikle dışarı kayar
İyi bir formasyon tabakası oluşmasına elverişlidir	Ekartmanı zor korur
Aliyanda kolayca düzeltilebilir	Çürüme ve haşere saldırıları vs. nedenlerle kısa ömürlüdür
Modern metotlu bakımlara çok uygundur	Yangın tehlikesine karşı duyarlıdır
Bakım ve onarım masrafı düşüktür	Hurda değeri çok düşüktür
Balastlı veya balastsız kullanıma uygundur	Koruyucu kimyasallar nedeniyle tekrar kullanılamaz
Köprü ve özel yapılarda kullanılabilir	Yüksek satış fiyatı nedeniyle hırsızlığa maruz kalır
İyi bir esnekliğe sahiptir	Hafif ağırlığı nedeniyle yüksek hızlı hatlara uygun değildir
İzolasyonu çok iyidir	
Standart dışı durumlarda kolayca uyarlanabilir	
Kolay hasara uğramaz	
Ekartmana uyarlanması kolaydır	

3.2. Ahşap Traversin Üretimi

Traverslik ağaçlar, öz suyun yürümediği sonbahar veya kış aylarında budaksız ya da az budaklı ve yeterli boyut verilebilecek şekilde kesilmelidir. Travers üretiminde önce tomruk hazırlanması daha sonra kurutma, yontma ve delme işlemleri uygulanır (Indraratna et al., 2023).

4. Ahşap Traversin Servise Hazırlanması

Ahşap traverslerin uzun ömürlü olması istenir. Fakat bazı doğal etkenler veya kullanımdan dolayı ahşap traverslerin en büyük problemi olan çatlama olayı meydana gelir. Dolayısıyla bu durum ahşap traversin

ömrünü kısaltmaktadır. Bu nedenle ahşap traverslerin çatlayıp ömrünün kısalması için, servise alınmadan önce çeşitli uygulamalar yapılmaktadır.

4.1. Suyun Uzaklaştırılması

Su, demiryolunun fiziki yapısını bozmakta ve demiryolu elemanlarını olumsuz olarak etkilemektedir. Dolayısıyla su, demiryolunda istenmeyen doğal bir faktördür. Bu olumsuzluktan, demiryolu üstyapı elemanlarından olan ahşap travers de önemli ölçüde etkilenmektedir. Ahşap traversin uzun süre su ile teması çürümesine neden olmaktadır. Ayrıca bünyesindeki suyun aniden buharlaşması sonucu ise çeşitli boy ve türde çatlama meydana gelmektedir. Ahşap traverslerin içerisindeki su oranı genellikle %30-50 arasında değişmektedir. Ahşap travers ömrünün artırılması ve çatlama için travers içindeki su uzaklaştırılmalıdır. Bu amaç doğrultusunda ham traversler 1-2 yıl kadar açık havada kurutulmaktadır (Clifford Frederick Bonnett, 2005).



Şekil 1. Ham traverslerin açık havada bırakılması

Kurutma işlemi genel olarak traversleri elverişli ve yeteri kadar havalandırılan bir yerde öncelikle ızgara gibi aralıklı bir şekilde bir sıra enine bir sıra boyuna yığılarak istiflenir. Daha sonra bu yığınları açık havada çamlar için 6-10 ay, meşe için 4-6 ay ve kayın için 8-12 ay bekletmek sureti ile yapılmaktadır (Martin, 2017).

4.2. Enjekte İşlemi

Enjekte işleminin ilk evresini, travers içindeki nemin buharlaştırılması oluşturur. Nemin buharlaştırılması için ahşap travers 70-80 derecelik bir ısıda 24 saat bırakılır. Yapılan bu işlem enjekte işlemini kolaylaştırır (Martin, 2017).



Şekil 4. a) Enjekte işlemi makinesi ve b) enjekte işlemi yapılan traversler

Ahşap traversin kurutulması işleminden sonra kreozot adı verilen bir madde, yüksek basınç (10 bar) altında, 6-7 saat ahşap traverse emdirilir (Arlı, 2015; Clifford F Bonnett, 2013; Martin, 2017). Yapılan bu işleme enjekte adı verilir. Bu işlemde, metreküp ağaç başına 500 kg zift yağı emdirilir (Clifford Frederick Bonnett, 2005). Enjekte ve travers yüzeyinin ray tabanına uyumlu hale getirilmesi işlemleri, ahşap travers fabrikalarında yapılır (Martin, 2017).



Şekil 5. a) Ham ve b) ve enjekte işlemleri ahşap traversler

Enjekte işleminde kullanılan ilaçlı maddelerde aranan bazı özellikler şunlardır (Liang et al., 2021):

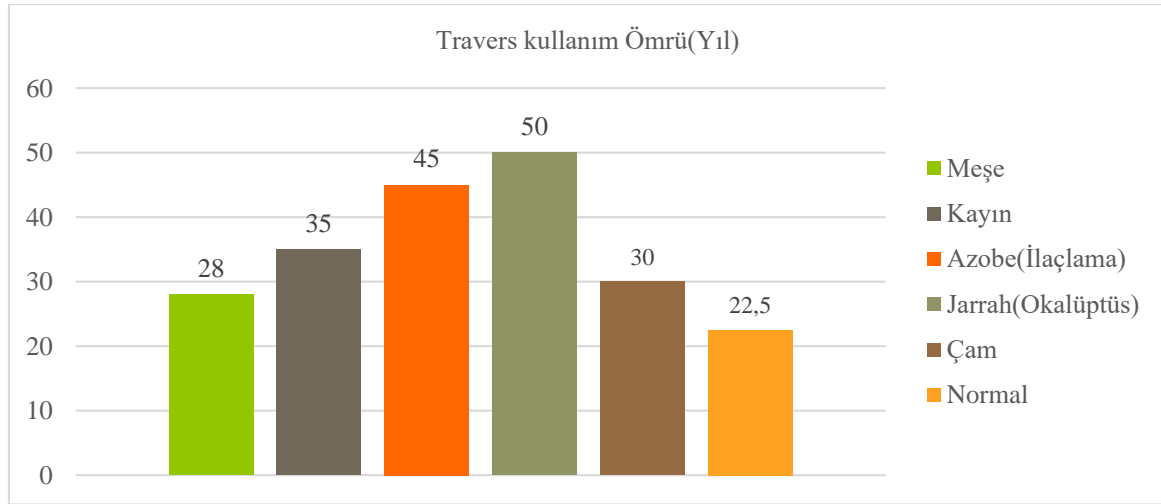
- İlaç zamanla yıkanmamalı (suda erimemeli) ve aynı zamanda antiseptik özelliği iyi olmalı
- Travers içine girmesi kolay olmalı ve traverse homojen bir şekilde nüfuz etmelidir
- Personel vb. canlılar için zehirli olmamalı
- Traversin mekanik özelliklerini değiştirmemeli
- Üstyapının traversler ile temaslı demir kısımlarına zarar vermemelidir

4.3. Ahşap Traverslerin Ömrü

Ahşap traverslerin ömürleri çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar (Profillidis, 2016):

- Kullanılan ağacın kalitesine
- Kullanılan katkı malzemelerinin özelliklerine
- Hattın işletme hızına
- Hattın işletme koşullarına, travers aralığına ve balast kalitesine
- Hattın kurb oranına
- Kullanılan bağlantı malzemesinin tipine
- Mekanik etkilere
- İklim koşullarına
- Paketleme şekline göre değişiklik gösterebilmektedir

Geleneksel olarak ahşap traverslerde koruyucu malzeme olarak kreozot kullanılır. Bununla birlikte son yıllarda, sağlığa daha az zararı olan farklı malzemeler de geliştirilmiştir (Clifford F Bonnett, 2013).



Şekil 6. Ahşap travers ömrü [8, 16]

Ahşap traversler zaman içerisinde basınç, güneş ışınları, yağmur suları, malzeme yorulması vb. gibi bazı doğal ve kullanımdan kaynaklı faktörlerin etkisinde kalmaktadır. Bu faktörlerin olumsuz etkileri sonucunda, ahşap traverslere kreozot ile koruma yapılırsa dahi ahşap traverslerin içinde ve/veya yüzeysel olarak çeşitli eksenlerde ve farklı boyutlarda çatlaklar meydana gelmektedir. Koruma yapılan farklı ahşap travers malzemelerinin ortalama ömürleri yukarıda verilmiştir (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019).

4.4. Çemberleme

4-5 cm eninde 1-2 mm kalınlığında tokalı çember, özel bir alet ile traverslerin başlarına bağlanır (Martin, 2017).



Şekil 7. Ahşap traverslerin çemberlenmesi

4.5. "S" Demiri ile Takviye

"S" şeklindeki demir parçası imalat anında traversin her iki başına çakılmasıyla yapılır. Ayrıca yeni kullanılmaya başlanan dikdörtgen şeklinde delikli ve dişli sac parçası da travers başlar çakılır (Akçaer, 2014).



Şekil 8. Ahşap traverse "S" demiri takviyesi

4.6. Bulon ile Takviye

10-12 mm çapında özel olarak imal edilen bulonlar ile çatlayan kısımlar denilir ve daha sonra bu çatlaklar bağlanır (Akçaer, 2014).



Şekil 9. Ahşap traverse bulon takviyesi

4.7. Sac Plaka ile Takviye

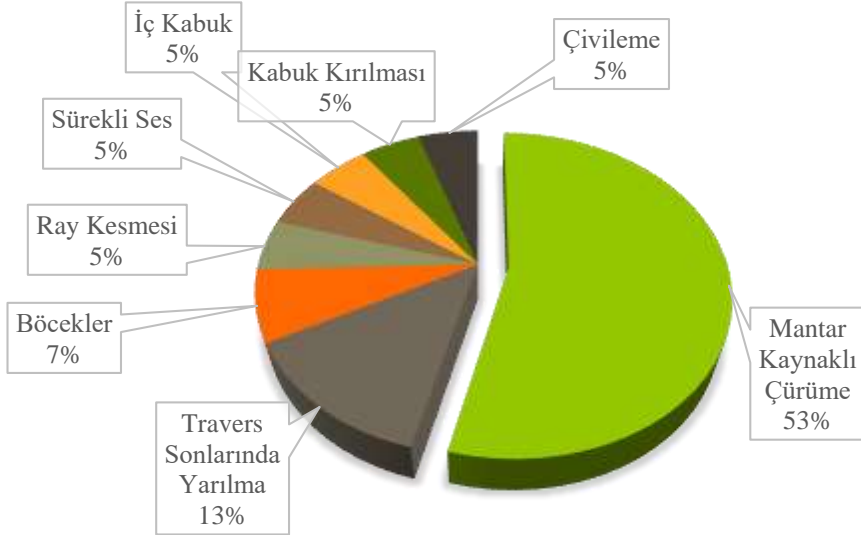
Dikdörtgen şeklinde delikli ve dişli sac parçası, imalat esnasında traverslerin başlarına çakılarak traverslerin yarılması önlenmeye çalışılır. Geleneksel olarak ahşap traverslerde koruyucu malzeme olarak kreozot kullanır. Bununla birlikte son yıllarda, sağlığa daha az zararı olan farklı malzemeler de geliştirilmiştir (Clifford F Bonnett, 2013).



Şekil 10. Ahşap traverse sac plaka takviyesi

4.8. Ahşap Traverslerde Karşılaşılan Hata Sebepleri

Ahşap traversler kullanımı sırasında çeşitli etkenlere maruz kalırlar. Bu etkenler doğa ve insan kaynaklı olmakla beraber traversin montajı sırasında da meydana gelen etkenlerle beraber hata ve kusurlarda oluşabilmektedir. Bu hatalarda en büyük payı mantar kaynaklı çürümeler oluştururken, yarıma, böcek ray kesmesi gibi etkenlerden diğer ahşap travers hatalarıdır. Grafik 2’de ahşap traverslerde meydana gelen hatalarda parametreleri dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 11. Ahşap travers hataları (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019)

5. Tartışma ve Öneriler

Günümüzde ormanların azaldığı, ekolojik dengenin bozulduğu, küresel ısınmanın yaşandığı dünyamızda ahşap traverslerin tercih edilip, demiryollarında yoğunlukla kullanılması doğru bir uygulama olarak kabul edilemez. 400 km'lik konvansiyonel bir demiryolu hattı düşündüğümüzde ve bu hatta her 60 cm'de bir ahşap travers kullanıldığını varsayarsak, düşünülen bu hatta kullanılacak ahşap traversler için ciddi oranda ağaç kesiminin yapılması gerekir. Dolayısıyla bu durum, sürdürülebilir bir çevre ve ekolojik denge için doğru bir davranış sayılamaz.

Zamanla ahşap traverslerde çeşitli hasarlar meydana gelmektedir. Bu hasarlar gerek kullanımdan gerekse de doğal etkenlerden kaynaklanmaktadır. Çelik seletlerin zamanla travers içine gömülmesi, bağlantı deliklerinin genişlemesi ve uzunlamasına çatlak oluşumu, çürüme ve bağlantı elemanlarından kaynaklanan pas suyu vb. durumlar ahşap traverslerde görülen hasarların en büyük nedenleri arasındadır. Ahşap traversin bunun gibi birçok olumsuz özelliğinden dolayı geçmişteki popülerliğini, günümüz şartlarına daha iyi yanıt verebilen bazı travers türlerine bırakmıştır. Dolayısıyla demiryolunun doğuşundan beri uzun bir zaman en çok tercih edilen travers türü olan ahşap traversin kullanım alanı giderek daralmıştır.

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle beraber çevreci, az maliyetli, daha mukavemetli, uzun ömürlü vb. daha fazla olumlu özelliğe sahip traverslere olan talep artmaktadır. Beton, plastik ve kompozit traversler bu talepleri genellikle karşılayabilmektedir. Bu nedenle ahşap travers kullanımı birçok olumsuz özelliğinden ve teknolojik olmamasından dolayı giderek azalmaktadır.

Tüm bu durumlara rağmen, ahşap traversin diğer traverslerde olmayan bazı olumlu özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı ahşap traversin kısa mesafelerde ve bazı özel kullanım alanlarında (köprü, tünel, makas vb.) kullanılması, göreceli olarak daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu gibi bazı özel yapı ve bölgelerde ahşap travers kullanılmasından kaçınılmamalıdır.

6. Sonuç

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak birçok alanda olduğu gibi raylı sistemler alanında da birtakım yenilik ve gelişmeler olmuştur. Raylı sistemlerdeki bu gelişme demiryolu altyapısı, demiryolu üstyapısı ve demiryolunun tüm araçlarını olumlu etkilemiştir. Demiryolu üstyapısında bu durumdan etkilenen elemanların başında travers gelmektedir. Birtakım yenilik ve gelişmelerin sonucu olarak geçmişte tüm dünyadaki demiryolu hatlarında ahşap traversler kullanılırken, günümüzde demiryolu hatlarının çoğunda beton travers ve beton hat kullanılmaktadır. Dolayısıyla ahşap travers kullanımı giderek daralmıştır.

Endüstride olduğu gibi raylı sistemlerde de kullanılan ekipman ve malzemelerin uzun ömürlü olması istenir. Raylı sistemlerde malzeme ve ekipmanın uzun ömürlü olması için bazı teknik uygulamalar geliştirilmiştir. Bu uygulamalardan bazıları, kullanım alanı daralan ahşap traversin en büyük sorunu olan çatlama riskine karşı geliştirilmiştir. Ahşap traversin çatlama riskine karşı geliştirilen yöntemler, üretilen ahşap traverslerin çoğuna uygulanmaktadır.

Sonuç olarak, kullanıma alınmadan önce ahşap traverse uygulanan bazı yöntemler vardır. Bu yöntemler ahşap traversin daha mukavemetli ve uzun ömürlü olmasını, çatlama riski ve diğer bazı olumsuzluklarının minimuma indirilmesini sağlamaktadır. Bu sayede ahşap travers, günümüz koşullarındaki demiryollarında uygulanan yüksek hızlara ve ağır dingil yüklerine karşı daha dayanıklı hale gelmektedir. Ayrıca ahşap traversin servise hazırlanmasında uygulanan hali, herhangi bir işlem görmeyen ham haline göre güvenlik ve ömür bakımından çok daha dayanımlı ve üstün bir durumdadır. Dolayısıyla imal edilecek ahşap traverslerin servise alınmadan önce bu çalışmada değinilen yöntemlerin uygulanması daha iyi sonuçlar verecektir.

Kaynakça

- Akcaer, M. Z. (2014). *Demiryolu Ray-Travers Bağlantı Sistemlerinin Ve Uygulanan Testlerin İncelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Arlı, V. (2015). *Demiryolu Mühendisliği* (genişletilmiş 2. baskı). İstanbul: Birsen Yayınevi.
- Bonnett, C. F. (2005). *Practical railway engineering*: Imperial College Press.
- Bonnett, C. F. (2013). *Raylı sistemlerin temelleri*: Nobel Akademik Yayıncılık.
- Chandra, S. (2007). *Railway engineering*: Oxford University Press.
- Esveld, C., & Esveld, C. (2001). *Modern railway track* (Vol. 385): MRT-productions Zaltbommel.
- Ferdous, W., Manalo, A., Van Erp, G., Aravinthan, T., Kaewunruen, S., & Remennikov, A. (2015). Composite railway sleepers—Recent developments, challenges and future prospects. *Composite Structures*, 134, 158-168.
- Indraratna, B., Rujikiatkamjorn, C., & Salim, W. (2023). *Advanced rail geotechnology—ballasted track*: CRC press.
- Kilic, O., & Çerçioğlu, H. (2016). Application of compromise multiple criteria decision making methods for evaluation of TCDD's railway lines projects. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(1).
- Kumar, A. S., & Muthukannan, M. (2019). An Examination on Performance of Railway Sleepers. *International Journal of recent Technology and Engineering*, 8(4S2), 37-44.
- Kumar, D. K., & Sambasivarao, K. (2014). Static and dynamic analysis of railway track sleeper. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2(6), 662-671.
- Liang, Z., Lan, H., Yu, H., Lin, Z., Dai, B., & Huang, Y. (2021). *Optimization of train combination strategy in heavy-haul railway technical station*. Paper presented at the International Conference on Electrical and Information Technologies for Rail Transportation.
- Martin, A. (2017). *Night Trains: The Rise and Fall of the Sleeper*: Profile Books.
- Profillidis, V. (2016). *Railway management and engineering*: Routledge.
- Saxena, S., & Arora, S. (2004). A text book of railway engineering. *For Engineering Students*, 7th Edition, “. Dhanpat Rai Publications (p) Ltd, New Delhi.
- YAZICI, O. (2020). Yeni Nesil Çevreci Kompozit Traversler. *Demiryolu Mühendisliği*(12), 13-21.
- Yi, S. (2017). *Principles of railway location and design*: Academic Press.

ELEMENTAL CHARACTERISATION OF THE MEDICINAL PLANT *Alchemilla Mollis*

Dr. Dilara ÜLGER ÖZBEK

Sivas Cumhuriyet University, Advanced Technology Research and Application Center, Sivas, Turkey

ORCID: 0000-0002-6834-020X

ABSTRACT

Aim: *Alchemilla*, commonly called “lady’s mantle”, is a genus of herbaceous perennial plants belonging to the family Rosaceae. *Alchemilla* plants (Lady’s mantle) are commonly used in traditional medicine for treatment of many gynecological diseases. People have been using medicinal plants in the treatment of diseases since ancient times. Today, in this respect, herbalists are the most easily accessible commercial source of medicinal plants. Our aim in this study is to compare the elemental contents of the Lady's Mantle plant taken commercially from two different herbalists.

Materials-Method: *Alchemilla mollis* plants, purchased commercially from 2 different herbalists, were first washed and dried in sunlight. It was then ground into powder with the help of a grinder. The plants were weighed in certain amounts and digested in the microwave digestion system with an acid mixture of 1/3 H₂O₂:HNO₃ and the organic phase was removed. Then, a certain amount of diluted samples were injected into the ICP-MS device. The elements to be examined were grouped as essential macro/micro elements, essential elements only for some plant species, and heavy metals, depending on the plant's needs. The results are expressed in ppm.

Result: When examined in terms of essential microelements, the Mn and Fe levels of the plant taken from herbalist 1 were found to be quite high compared to the plant taken from the other herbalist. While Al levels which are essential elements for some plants, were found to be very high in herbalist 1 compared to the other herbalist. Na levels were found to be quite high in the plant taken from herbalist 2. In terms of macro elements, the Mg and Ca levels of the plant taken from 1 were found to be quite high compared to the other herbalist. The K levels of the plant taken from herbalist 2 were found to be higher than those obtained from herbalist 1. Finally, when heavy metal contents are examined; Cr, As, Sn and Pb levels of the plant taken from herbalist 1 were found to be higher than the other. In herbalist 2, Li levels were found to be higher than the other herbalist.

Conclusion: As a result of this study, it was seen that there was a significant difference in the element contents of the same plant taken from 2 different herbalists. We can list the reasons for this such as the mineral quality of the soil where the plant grows, the nutritional content it receives, environmental factors, the region where it grows, and weather conditions.

Keywords: *Alchemilla Mollis*, ICP-MS, macro/micro elements, heavy metals

1. INTRODUCTION

Since ancient times, people have used medicinal plants to heal ailments and resolve different concerns. These therapeutic plants are typically obtained from herbalists (commercial marketplaces that sell medicinal plants) or by collecting them from their native flora (Ullah, Khader, Hussain, Talha, & Khan, 2012). The mineral quality of the soil where the plants grow, the nutrient content it receives, environmental factors, the region where it grows, weather conditions, and various environmental pollutions can affect the mineral, heavy metal and nutrient contents of the plant (Bin, Xiaoru, & Lee, 2001). Because plants sold at herbalists are harvested haphazardly and the environmental aspects of the place where they grow are not taken into account, they may have been exposed to elements hazardous to human health at various stages, from packing to packaging. Therefore, our aim in this study is to analyze and compare the elemental contents of the *Alchemilla Mollis* plant purchased commercially from two different herbalists.

1.1. Lady's Mantle (*Alchemilla Mollis*)

Alchemilla, sometimes known as "lady's mantle" in English, is a perennial herbaceous plant of the Rosaceae family. Menopausal discomfort, gynaecological diseases, dysmenorrhea and menorrhagia, and menstrual pain are the most common conditions for which it is prescribed. In Europe, it is also used to treat wounds and skin problems such as eczema and rashes (Fleming, 2000; Tasić, 2012). *Alchemilla mollis* (Buser) Rothm is another plant in the *Alchemilla* genus that is utilized in traditional European medicine (Trendafilova, Todorova, Nikolova, Gavrilova, & Vitkova, 2011). "Herba Alchemillae," a commercial medication containing *A. mollis* extract, has astringent, diuretic, and antispasmodic properties; it is also used in folk medicine to treat wounds and heavy menstruation (Makau, Watanabe, & Kobayashi, 2013; Yarnell & Abascal, 2009). *A. mollis* is found natively and widely throughout Turkey, particularly in north and north-eastern Anatolia (Davis, 1970). *Alchemilla* species are known as findk otu or aslan pençesi in Turkish traditional medicine (Saraç, Özkan, & Akbulut, 2013). Their aerial components are used to heal wounds as sedatives, antidiareics, tonics, and diuretics, as well as to treat menstrual difficulties, gynecological issues, liver inflammation, asthma, bronchitis, cough, diabetes, renal, intestinal, and stomach disorders, and skin ailments (Akbulut & Bayramoglu, 2013; Akbulut & Özkan, 2014; Güzel, Güzelşemme, & Miski, 2015). The phenolic chemicals found in *Alchemilla* species include hydrolyzable tannins (ellagitannins), quercetin glycosides, kaempferol, gossypetin, and phenolic acids (gallic acid and ellagic acid) (Duckstein, Lotter, Meyer, Lindequist, & Stintzing, 2012; Trendafilova, Todorova, Gavrilova, & Vitkova, 2012). Its extracts are rich in antioxidants (Nikolova, Dincheva, Vitkova, & Badjakov, 2012).

1.2. Nutritional Elements and Classification of Plants

The amount of active ingredients, especially inorganic elements, contained in plants is variable whether grown under favorable or unfavorable conditions. Both deficiency or excess of essential micronutrients and levels of toxic metals can cause serious effects on human health. (Ullah et al., 2012). Elements are classified into two groups depending on the proportional amounts needed for plant development (Table-1) (BOLAT & Ömer, 2017). The macronutrients include nitrogen (N), potassium (K), calcium (Ca), magnesium (Mg), phosphorus (P) and sulfur (S); These are present in plants in amounts greater than 0.1% of dry tissue weight. Micronutrients that are now recognized include iron (Fe), zinc (Zn), manganese (Mn), copper (Cu), boron (B), chlorine (Cl), molybdenum (Mo) and nickel (Ni); These are often present in amounts of less than 0.01% of dry tissue weight. Other minerals, such as cobalt (Co), sodium (Na), silicon (Si), selenium (Se), iodine (I) and vanadium (V), have been demonstrated to be important or helpful to some plant species, but their general importance has yet to be confirmed (Grusak, 2001).

Table-1: Classification of Plant Nutrient Elements

Essential Macro Elements		Essential Micro Elements		Essential for Some Plants	
Magnesium(Mg)	Nitrogen (N)	Manganese (Mn)	Molybdenum (Mo)	Aluminum (Al)	Vanadium (V)
Calcium (Ca)	Sulfur (S)	Iron (Fe)	Zinc (Zn)	Cobalt (Co)	Selenium (Se)
Potassium (K)	Phosphor (P)	Nickel (Ni)	Copper (Cu)	Sodium (Na)	Silicon (Si)

2. MATERIAL METHOD

Obtaining and Preparation of Samples: *Alchemilla Mollis* plants, purchased commercially from two different herbalists, were washed with pure water and dried in sunlight. The dried samples were ground into powder with the help of a grinder.

Converting the samples into inorganic form with the Microwave Digestion System: 0.2 grams of the powder samples were weighed and H₂O₂:HNO₃ was added to them respectively in the ratio of 1:3. The organic part of the samples was broken down by microwave digestion to obtain the inorganic part.

Determination of Element Concentrations by ICP-MS: The disintegrated samples were diluted to contain less than 10% acid. Internal standard was added to the diluted samples and injected into the ICP-MS device. Results are expressed in ppm.

The elements to be examined were grouped as essential macro/micro elements, essential elements only for some plant species, and heavy metals according to the needs of the plant.

3.RESULTS

As a result of the analysis; macro element levels, Mg and Ca levels of those taken from the first herbalist were found to be quite higher compared to the other herbalist. The K levels of the plant taken from herbalist two were found to be higher than those taken from herbalist 1 (Figure-1).

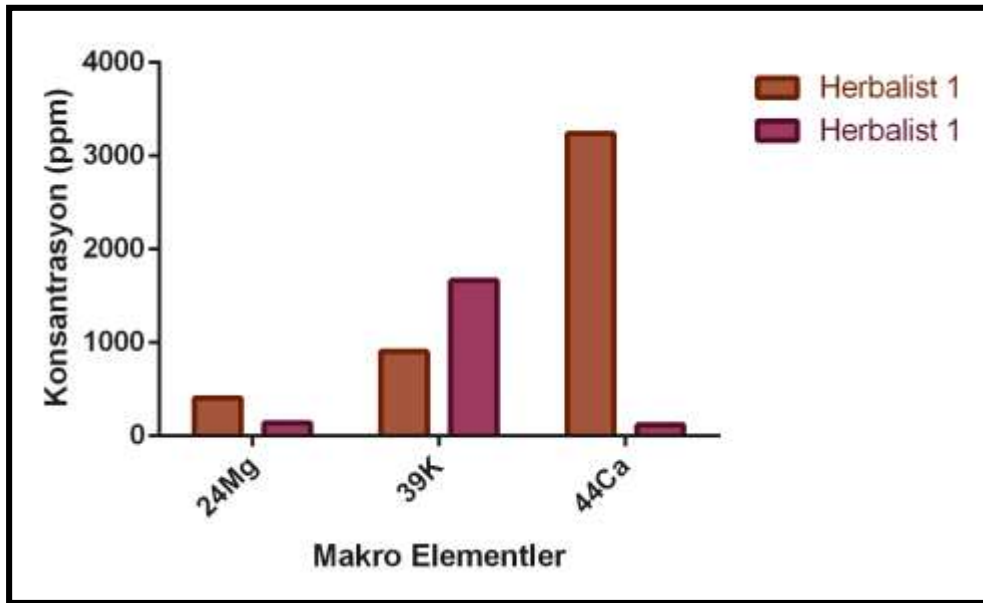


Figure-1: Macro Element Concentrations

When examined in terms of essential microelements, the Mn and Fe levels of the plant taken from the first herbalist were found to be quite higher compared to the plant taken from the other herbalist (Figure-2).

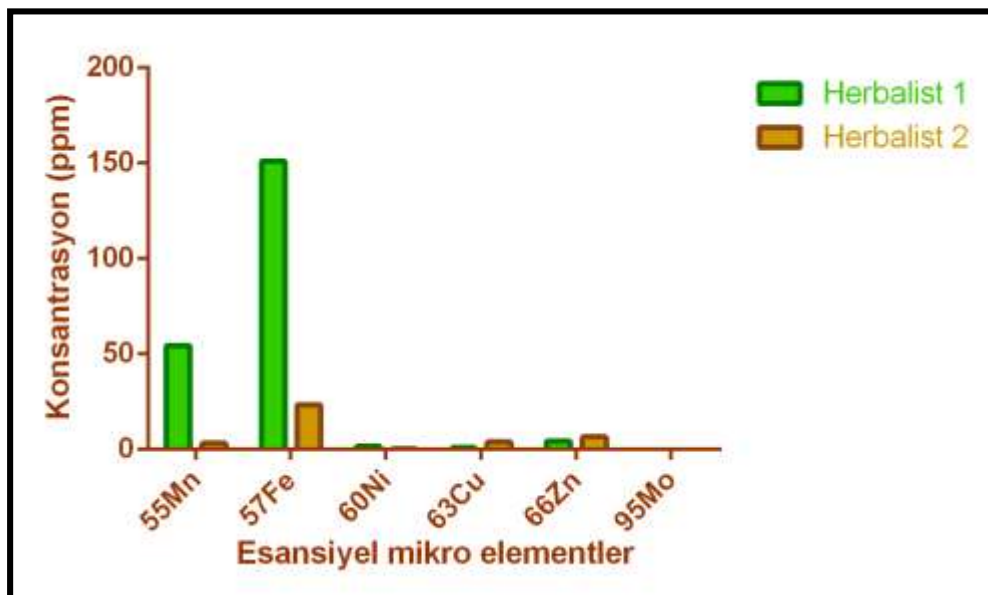


Figure-2: Essential Micro Elements Concentrations

Levels of Al, which is an essential element for some plants, were found to be significantly higher in first herbalist than in the other herb. Na levels were found to be quite high in the plant taken from herbalist two (Figure-3).

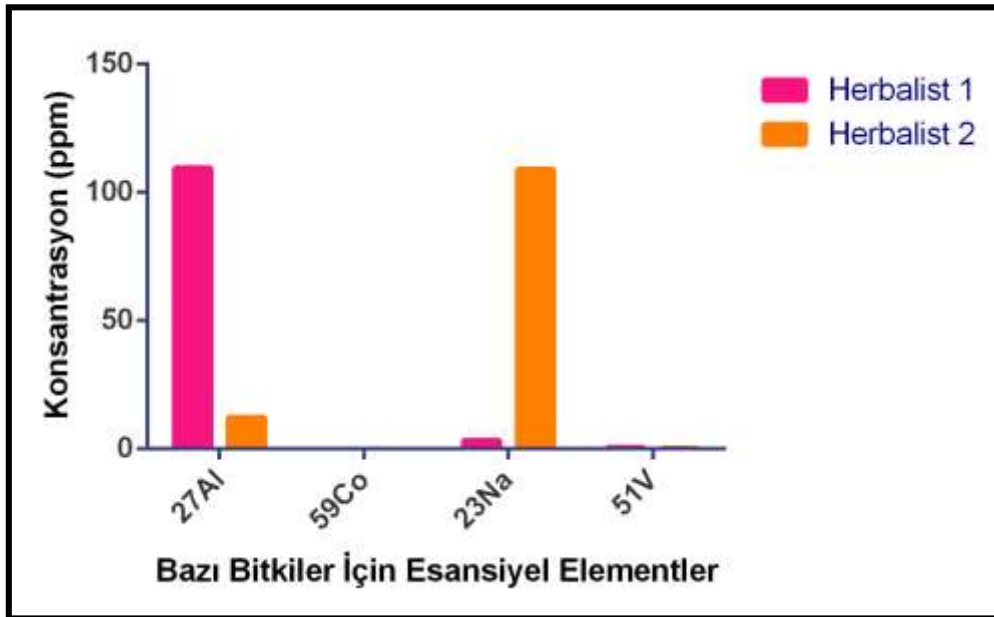


Figure-3: Essential element for some plant species

Among the elements in the heavy metals-1 group, the Cr, As, Sn and Pb levels of the plant taken from the first herbalist were found to be higher than the other, while the Li levels of the plant taken from the second herbalist were found to be higher than the other herbalist.

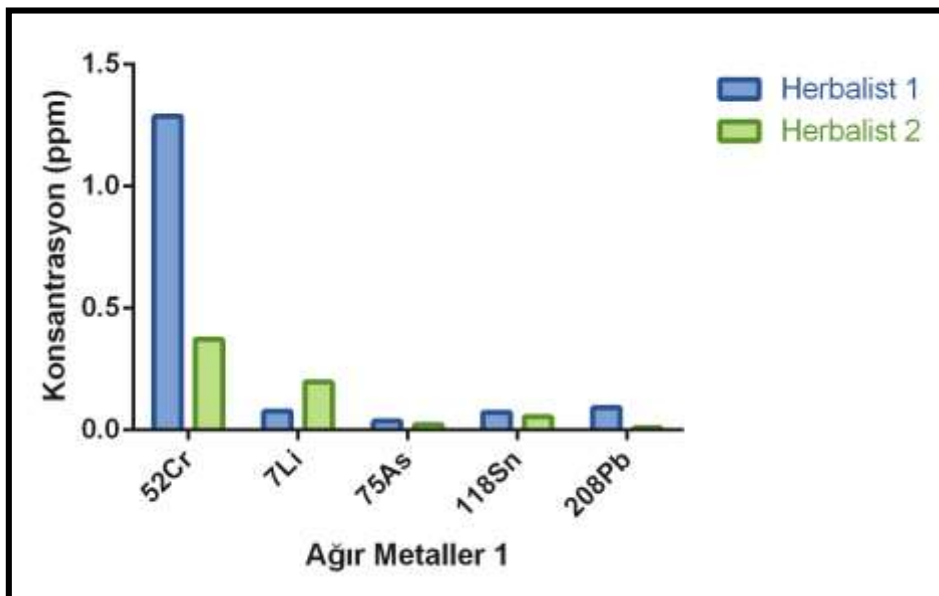


Figure-4: Heavy metals group 1

Cd levels, one of the elements in the heavy metals-2 group, were found to be quite high in herbalist-2, but were not detected in herbalist-1. Be, Sb, Tl and Hg levels of the plant taken from Herbalist-1 were found to be quite high compared to other herbalist.

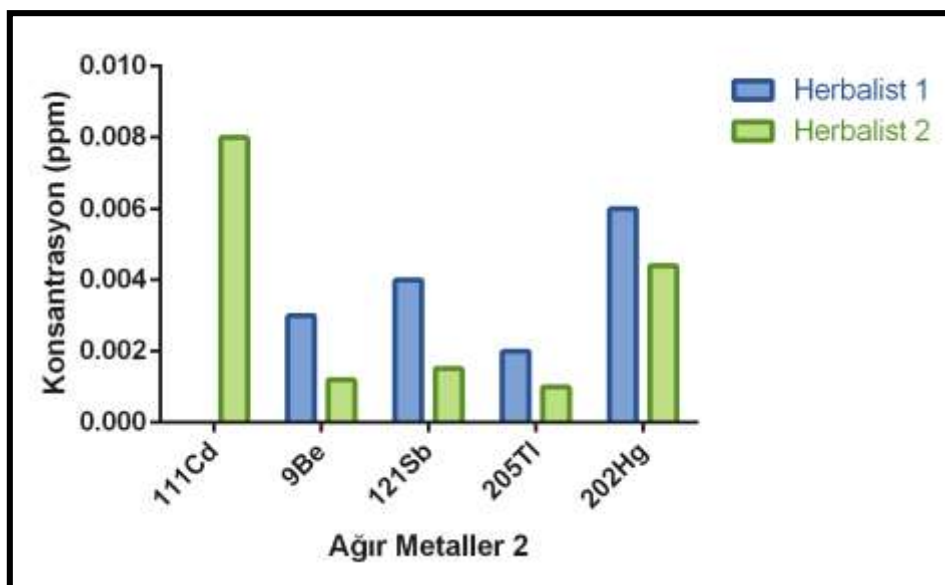


Figure-5: Heavy metals group 2

4. DISCUSSION

WHO recommends checking plants for the presence of heavy metals and states that toxic metals such as arsenic, cadmium and lead should have maximum permissible limits (1.0, 0.3 and 10 ppm), respectively (Organization, 1998). As, Cd, Pb and Hg are known to be the most dangerous for human health. They have toxic, carcinogenetic, teratogenetic, neurotoxic and mutagenetic effects. Furthermore, Cd and Pb are indicators for environmental pollution (Fraga, 2005). Heavy metals can be absorbed by plants from soil, water, or air, and they can be readily harmed by these pollutants during cultivation and processing (Bin et al., 2001). The selective absorption of critical elements by plants is affected by geochemical features that vary based on the plant species and soil type. In general, soil is contaminated by heavy metals deposited in the atmosphere from many sources, such as metal-containing mining, smelting, and various industrial operations. Fertilizers, insecticides, sewage sludge, and organic fertilizers are some more forms of soil contamination. Because metallic ions may be dissolved and maintained in water, plants can easily absorb them through their roots (Ullah et al., 2012).

5. CONCLUSION

As a result of this study, it was observed that there was a significant difference between the element contents of the same plant taken from 2 different herbalists. The mineral quality of the soil where the plant grows, the nutritional content it receives, environmental elements, the region where it grows, and meteorological conditions are regarded to be the causes of this. When our results were compared with WHO's limit levels that may harm human health, it was seen that the heavy metal concentrations of plants were below these values. In this respect, heavy metal analysis, labeling and sale of plants sold in herbalists will be very beneficial for human health.

6. REFERENCES

- Akbulut, S., & Bayramoglu, M. M. (2013). The trade and use of some medical and aromatic herbs in Turkey. *Studies on Ethno-Medicine*, 7(2), 67-77.
- Akbulut, S., & Özkan, Z. C. (2014). Traditional usage of some wild plants in Trabzon region (Turkey). *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 14(1), 135-145.
- Bin, C., Xiaoru, W., & Lee, F. S. (2001). Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of mercury in Chinese medicinal materials. *Analytica Chimica Acta*, 447(1-2), 161-169.
- BOLAT, İ., & Ömer, K. (2017). Bitki besin elementleri: Kaynakları, işlevleri, eksik ve fazlalıkları. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 218-228.

- Davis, P. H. (1970). Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 3. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 3.*
- Duckstein, S. M., Lotter, E. M., Meyer, U., Lindequist, U., & Stintzing, F. C. (2012). Phenolic constituents from *Alchemilla vulgaris* L. and *Alchemilla mollis* (Buser) Rothm. at different dates of harvest. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 67(11-12), 529-540.
- Fleming, E. T. (2000). PDR for Herbal Medicines, 2nd ad. *Montvale, NJ:-Medical Economics Company*, 656-657.
- Fraga, C. G. (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular aspects of medicine*, 26(4-5), 235-244.
- Grusak, M. A. (2001). Plant Macro-and Micronutrient Minerals. *e LS*.
- Güzel, Y., Güzelşemme, M., & Miski, M. (2015). Ethnobotany of medicinal plants used in Antakya: a multicultural district in Hatay Province of Turkey. *Journal of ethnopharmacology*, 174, 118-152.
- Makau, J. N., Watanabe, K., & Kobayashi, N. (2013). Anti-influenza activity of *Alchemilla mollis* extract: Possible virucidal activity against influenza virus particles. *Drug discoveries & therapeutics*, 7(5), 189-195.
- Nikolova, M., Dincheva, I., Vitkova, A., & Badjakov, I. (2012). Phenolic acids and free radical scavenging activity of *Alchemilla jumrukczalica* Pawl. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 3(3), 802.
- Organization, W. H. (1998). Regulatory situation of herbal medicines: a worldwide review.
- Saraç, D. U., Özkan, Z. C., & Akbulut, S. (2013). Ethnobotanic features of Rize/Turkey province. *Biological Diversity and Conservation*, 6(3), 57-66.
- Tasić, S. (2012). Ethnobotany in SEE-WB countries; traditional uses of indigenous plants. *Lekovite sirovine*, 32, 71-81.
- Trendafilova, A., Todorova, M., Gavrilova, A., & Vitkova, A. (2012). Flavonoid glycosides from Bulgarian endemic *Alchemilla achtarowii* Pawl. *Biochemical Systematics and Ecology*, 43, 156-158.
- Trendafilova, A., Todorova, M., Nikolova, M., Gavrilova, A., & Vitkova, A. (2011). Flavonoid constituents and free radical scavenging activity of *Alchemilla mollis*. *Natural Product Communications*, 6(12), 1934578X1100601216.
- Ullah, R., Khader, J. A., Hussain, I., Talha, N., & Khan, N. (2012). Investigation of macro and micro-nutrients in selected medicinal plants. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 6(25), 1829-1832.
- Yarnell, E., & Abascal, K. (2009). Multiphasic herbal prescribing for menstruating women. *Alternative and complementary therapies*, 15(3), 126-134.

VORONOI ÇOKYÜZLÜ (POLYHEDRON) METODU KULLANILARAK Fe-Cr ALAŞIMINDA KISA-MESAFE DÜZENİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK BENZETİM İLE İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF SHORT-RANGE ORDER IN Fe-Cr ALLOY BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION USING THE VORONOI POLYHEDRON METHOD

Prof. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK

Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Merkez, Bitlis.

ÖZET

Moleküler dinamik (MD) simülasyonları, faz morfolojisi, bağ kovalansı ve kafes boyutu gibi yapısal ve kimyasal faktörleri analiz etmek için kullanılabilir çünkü değişken koşullar altında atomik düzeyde yapısal gelişimin ve çeşitli fiziksel özelliklerin evrimini tahmin etmemize olanak tanır. Son yıllarda MD yöntemi, klasik MD simülasyonları ve diğer hesaplamalı yöntemler kullanılarak birçok alaşımın farklı fiziksel özelliklerini tahmin etmek için çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bunlar arasında demir-krom (Fe-Cr) alaşımları, iyi korozyon direncine sahip olan paslanmaz çelikler olarak bilinen mühendislik malzemeleri içinde önemli teknolojik rol oynamaları nedeniyle ilgi çekmiştir. Sunulan çalışmada, Fe-Cr alaşım sistemi, SCIGRESS çoklu platform moleküler tasarım, modelleme ve dinamik yazılımı aracılığıyla moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Model sistem, Cr'un düşük yüzdeli bölgesindeki kristal kafes yapısına uygun olarak oluşturulmuş ve atomlar arası potansiyel olarak Grujicic-Zhou (GZ) tipi gömülü atom yöntemi (GAM) tercih edilmiştir. Fe-Cr alaşımının kısa menzilli düzeni (SRO), ısıtma işlemi sırasında Voronoi yapısal analiz yöntemi ile karakterize edilmiştir. 800-1200K sıcaklık aralığında cisim merkezli kübik (BCC) tipi çok yüzlülerin sayısı azalırken, yüz merkezli kübik (FCC) tipi çok yüzlülerin varlığı baskın hale gelmiştir.

Anahtar kelimeler: Fe-Cr alaşımları, Voronoi çokyüzlü yöntemi, faz dönüşümü, modelleme, moleküler dinamik

ABSTRACT

Molecular dynamics (MD) simulations can be used to analyse the structural and chemical factors such as phase morphology, bond covalence and lattice size because it allows us to predict the evolution of structural development and a variety of physical properties at the atomic level under variable conditions. In recent years, MD method have been adopted by various researchers to predict different physical properties of many alloys by using classical MD simulations and other computational methods. Among them, the iron–chromium (Fe-Cr) alloys have attracted interest because they play significantly technological role within engineering materials known as stainless steels which have good corrosion resistance. In the presented study, Fe-Cr alloy system was modelled by using molecular dynamics (MD) simulation method via SCIGRESS multiplatform molecular design, modeling and dynamics software. Model system was built in accordance with the crystal lattice structure in the low percentage region of Cr and the interatomic potential was preferred to the Grujicic-Zhou (GZ) type embedded atom method (EAM). The short-range order (SRO) of Fe-Cr alloy were characterized by Voronoi structural analysis method during the heating process. While the number of the body centered cubic (bcc)-type polyhedrons decreased, the existence of the face centered cubic (fcc)-type polyhedrons become the dominant in the temperature range of 800-1200K.

Keywords: Fe-Cr alloys, Voronoi polyhedron method phase transformation, modeling, molecular Dynamics

GİRİŞ

Demir-krom (Fe-Cr) alaşımları kendine özgü mühendislik malzemesi özelliklerinin yanı sıra paslanmaz çeliklerin temel bileşeni olarak da önemli bir teknolojik rol oynamaktadır (Zheng vd., 2022). Ayrıca, Cr atomlarının Cr içeren çeliklerin açık yüzeylerini %9-10'luk Cr konsantrasyonlarında ve üzerinde korozyona dirençli hale getirdiği farklı deneysel çalışmalar ile ispatlanmıştır (Tsuchiya vd., 2002). Bu çalışmaların sonuçları ortam sıcaklığında faz dönüşümleri sırasında örgünün geometrik optimizasyonunu gözlemlemenin zor olduğunu göstermektedir, çünkü bağlanma mekanizması çok kısa sürede atomların hızlı şekilde yer değiştirmesiyle eş zamanlı olarak değişir ve kristal örgüsü kararlı kalmaz (Wu vd., 2017). Fakat farklı hesaplama yöntemlerine dayalı moleküler dinamik (MD) simülasyonları nano-boyutta faz morfolojisi, bağlanma mekanizmaları ve yapısal özellikler gibi fiziksel faktörleri analiz etmek için kullanılabilir (Fu vd., 2018; Celtek, 2022).

Fe-Cr sisteminin statik özellikleri atomik seviyede hesaplamalı metotlar kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Olsson vd., 2003). Bu yöntemlerin dezavantajı, modellemedeki uzunluk ölçeklerinin birkaç nanometreden daha büyük olamayacak kadar hesaplama açısından uzun zaman alması olarak gösterilebilir (Jiang vd., 2021). Bu sınırlamaların üstesinden gelmek amacıyla Fe-Cr sistemi için yarı deneysel potansiyel modelleri geliştirilmiştir. Bunlardan en alakalı olanları konsantrasyona bağlı gömülü atom modeli (GAM) ve Tersoff potansiyelidir (Kumar vd., 2023).

Bu çalışmada Fe-Cr ikili alaşım sistemi SCIGRESS çok platformlu moleküler tasarım, modelleme ve dinamik yazılım programı kullanılarak moleküler dinamik (MD) yöntemi ile modellenmiştir. Atomlar arası etkileşimler için gömülmüş atom metoduna (EAM) dayalı Grujicic-Zhou (GZ) tipi potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Isıtma sürecinde model sistemin faz dönüşüm mekanizması incelenmiş ve yapısal özellikler Voronoi yapısal analiz yöntemi ile belirlenmiştir.

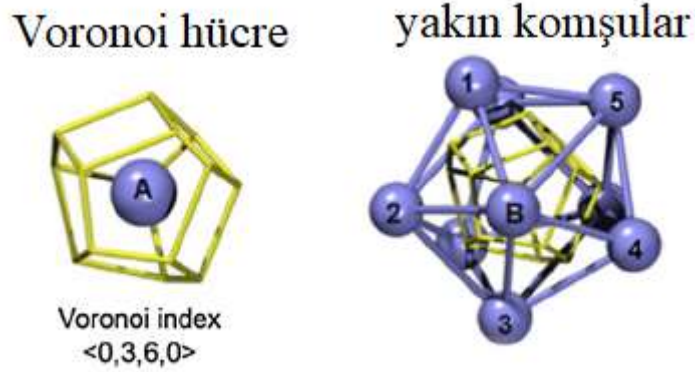
YÖNTEM

Simülasyon Detayları

Simülasyon çalışmalarında Fe-Cr alaşımının ısıtma işlemi sırasında faz dönüşüm süreci Smith ve diğerleri tarafından öngörülen Grujicic-Zhou tabanlı EAM potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) kullanılarak incelenmiştir (Smith vd., 1989). Model sistem 4802 Fe atomu ve 686 Cr atomundan mevcut olmak üzere α -BCC kristal örgüsünde kuruldu. MD hesaplama hücresi, model sisteme üç boyutlu periyodik sınır koşulları uygulanarak oluşturulmuştur. Başlangıç atomik hızlarını belirlemek için istenilen sıcaklığa uygun Maxwell hız dağılımı kullanıldı. Birim MD adımı 1,0 fs olarak belirlendi ve entegrasyon adımı boyutu için 5. dereceden tahminci-düzeltilici Gear algoritması seçildi. NVT topluluğu, normal koşullar altında model sistemin termodinamik durumlarını tanımlamak için kullanıldı. Tüm simülasyonlarda MD hücresindeki atomların hızları ölçeklendirilmiş ve sıcaklık kontrolü için Nose-Hoover termostat algoritması tercih edilmiştir (Nosé, 1984). Model sistem, 300 K'de 50 ps de dengelendi ve daha sonra 5 ps içinde 100 K aralıklarla 800 K'den 2000 K'ye kadar sabit bir ısıtma hızı kullanılarak ısıtıldı.

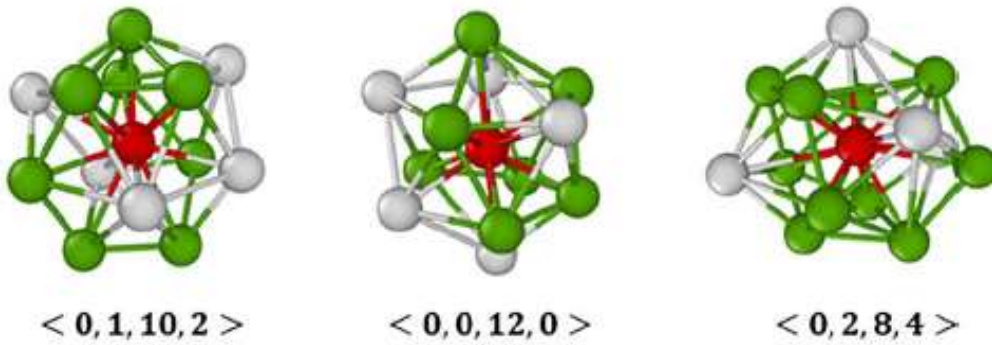
Voronoi Çok Yüzlü (Polyhedron) Analizi

Voronoi tekniği yapısal özellikler ve topaklanma analizinin yapılabildiği en popüler yöntemlerden biridir ve sıvılarda ve amorf katılarda yerel yapıları karakterize etmek için kullanılır (Voronoi, 1908). Burada merkezi bir atom ve komşularından oluşan yerel atom konfigürasyonu, yani bir Voronoi kümesi, minimum hacimli bir Voronoi çok yüzlüsüne (VÇ)'ye karşılık gelir. Her VÇ, $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \dots, n_i, \dots \rangle$ olarak etiketlenebilir; burada n_i , i-kenar poligonlarının (çokgenlerinin) sayısını temsil eder. $Z = \sum n_i$ ise komşuların sayısı, yani merkezi atomun koordinasyon numarası Z'dir. Şekil 1'de bir VÇ'nin bir topaksı hücredeki şematik bir gösterimi verilmektedir (Wei vd., 2016).

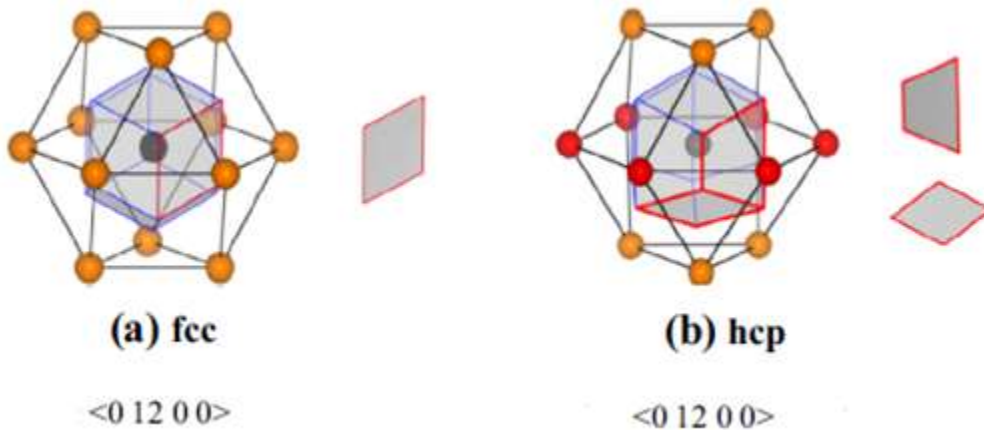


Şekil 1. VÇ'nin şematik diyagramı $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ Voronoi hücresi ve $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ VÇ ile ilişkili atomik topağı.

VÇ'ler 4 tam sayılı indeks $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$ ile gösterilebilir. Örneğin, 12 eşdeğer eşkenar beşgene sahip bir dodecahedron (yani $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$) ile karakterize edilen yapı düzenli bir ikosahedrondur. 12 dörtgenden (tetragon) oluşan VÇ, yani $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$, temel bir FCC veya HCP kristal kafes yapısına veya topağına karşılık gelirken, 6 dörtgen ve 8 altıgenden oluşan $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ temel BCC kristal kafes yapısını temsil eder. Şekil 2 ve Şekil 3'de bu yapıların VÇ ile gösterimi verilmiştir (Trady vd., 2017; Wei vd., 2016).



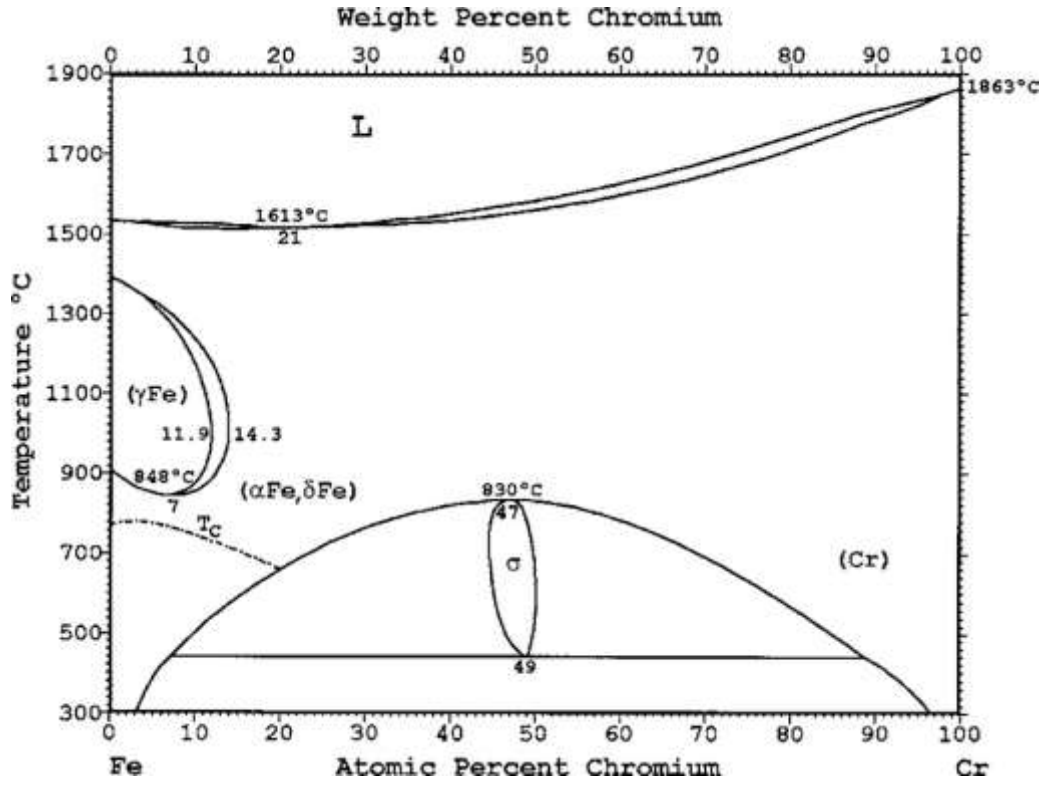
Şekil 2. İkosahedral benzeri ilk üç Voronoi çok yüzlünün geometrileri.



Şekil 3. (a) fcc ve (b) hcp temel topakların şematik diyagramları.

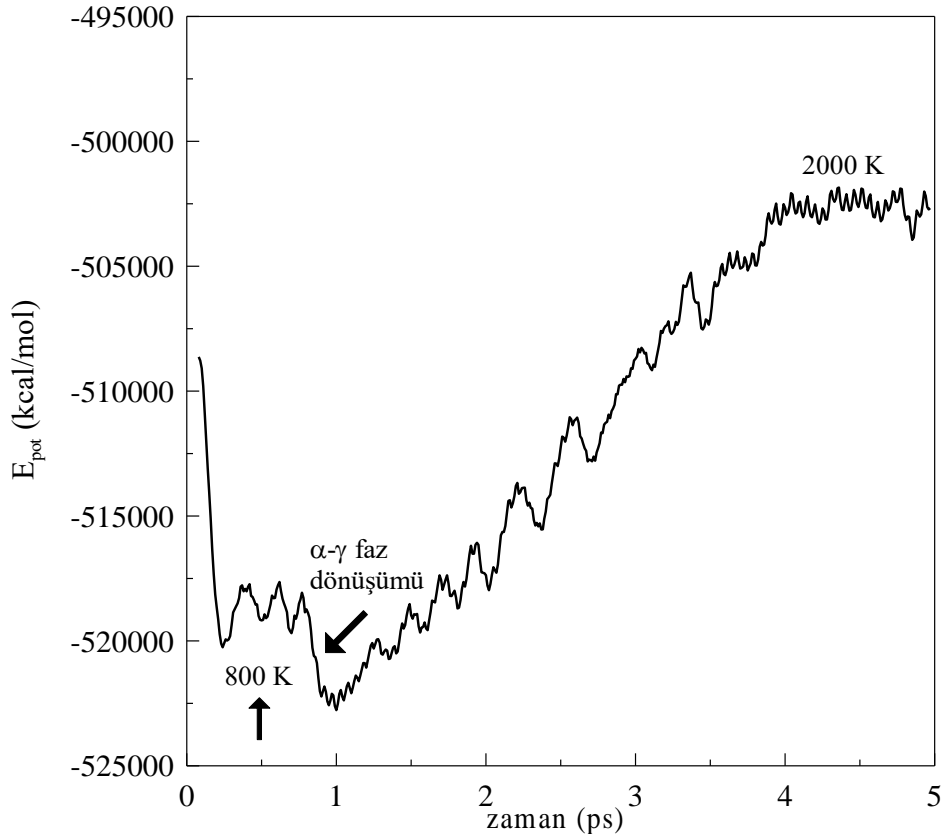
BULGULAR

Fe-Cr alaşımı için deneysel olarak belirlenmiş faz diyagramı Şekil 4'de gösterilmiştir (Xiong vd., 2011). Şekil incelendiğinde, Fe atomunun yüksek konsantrasyona (atomik yüzde olarak) sahip bölgede yaklaşık 800 °C' ye kadar sistemin α Fe cisim merkezli kübik (BCC) kristal örgüsüne sahip olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra yaklaşık 1400 °C'ye kadar sistem γ Fe yüzey merkezli kübik (FCC) rg düzenine geçmiştir. 1500 °C den sora ise sistemin erimeye (melting) başlayarak sıvı faza dönüşüm gerçekleşmiştir.



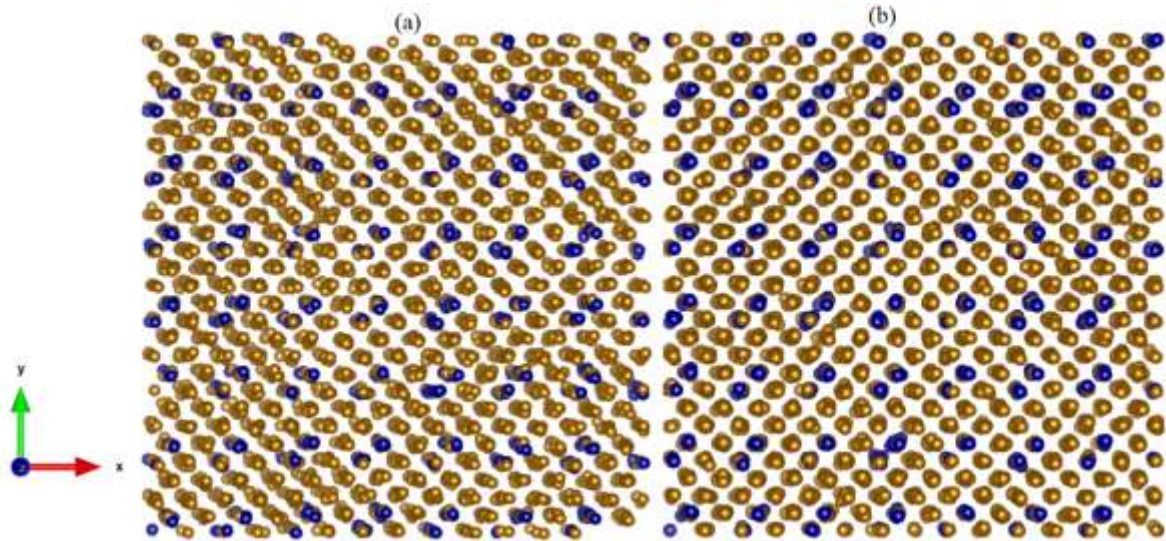
Şekil 4. Fe-Cr alaşımının faz diyagramı.

Şekil 5 ısıtma sürecinde potansiyel enerjinin simülasyon zamanı ile değişimini göstermektedir. Yaklaşık 800 K'den sonra sistemin enerjisinde ani bir değişim gözlenmektedir. Bu değişim sistemde hızlı bir Şekilde farklı atomik düzenlemelerin olduğunu ve yapısal bir dönüşümün göstergesidir.



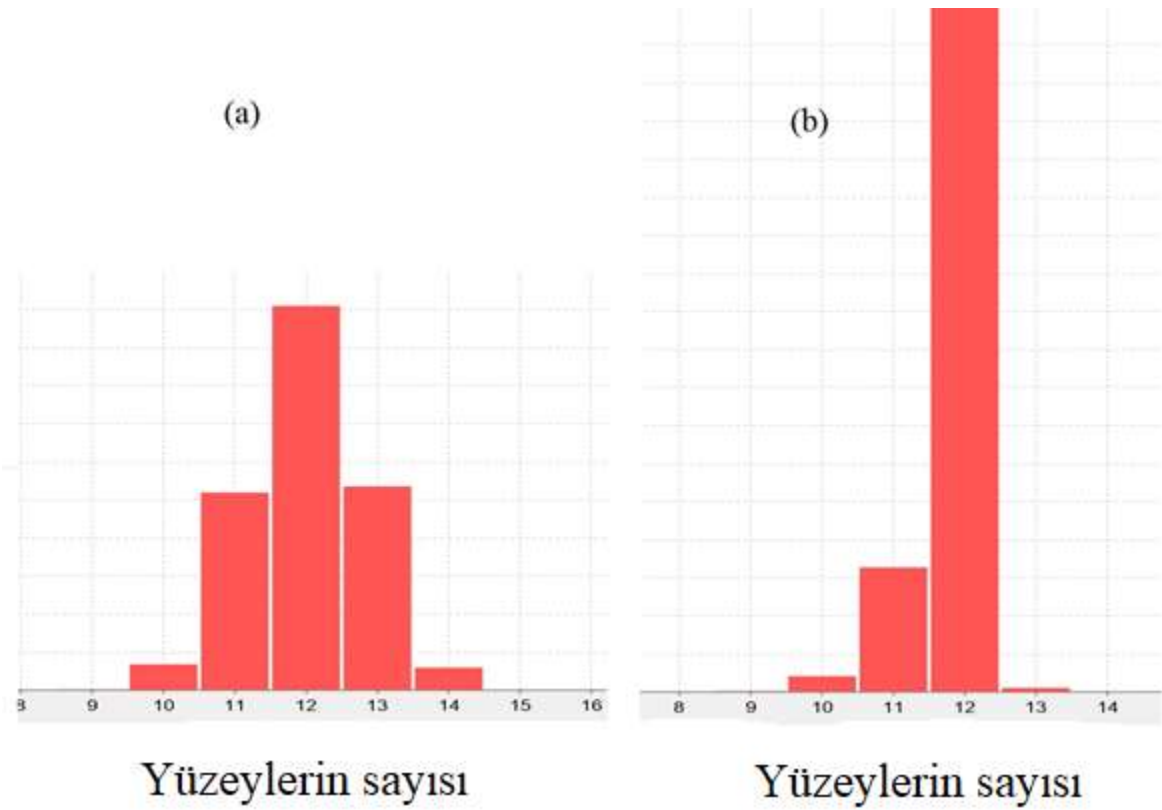
Şekil 5. Fe-Cr sisteminin ısıtma sürecinde potansiyel enerjisinin zamanla değişimi.

800 K ve 1200 K sıcaklıklarında elde edilen yapının üç boyutlu resmi VESTA (<https://jp-minerals.org/vesta/en/>) görselleştirme programı kullanılarak Şekil 6'da gösterilmiştir.



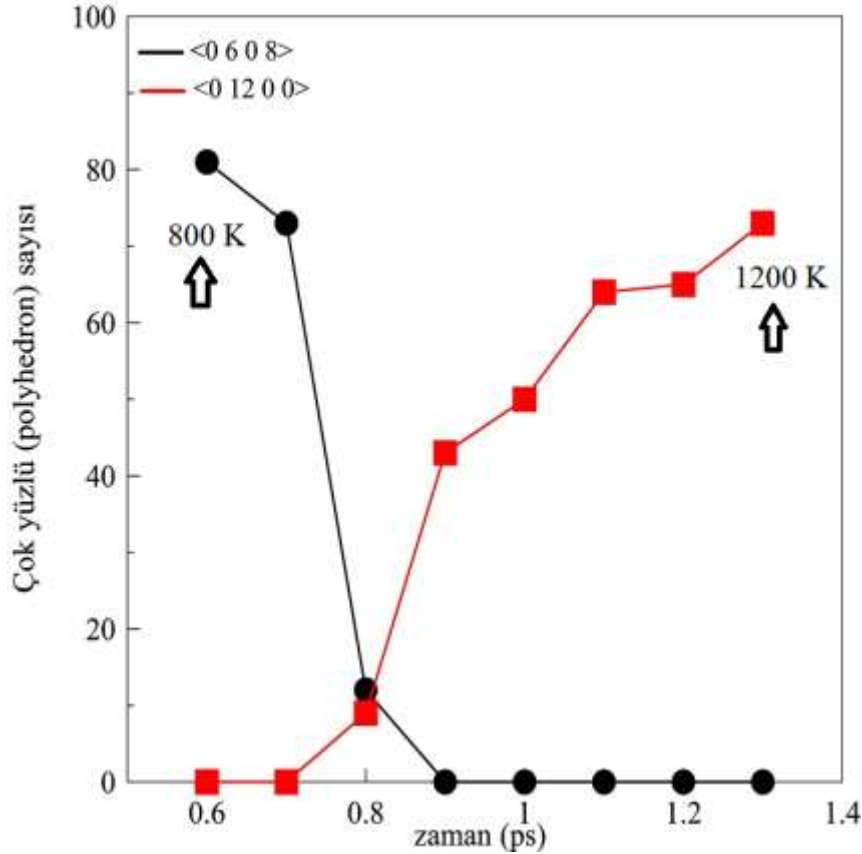
Şekil 6. Fe-Cr sistemini farklı sıcaklıklarda elde edilen üç boyutlu atomik dağılım resmi a) 800 K b) 1200 K.

Bu dönüşüm sürecinde nasıl bir yapısal farklılıkların meydana geldiği Voronoi metodu ile analiz edilebilir. Şekil 7 800 K ve 1200 K sıcaklıklarında Voronoi metodu ile elde edilen yüzeylerin sayısını göstermektedir. 800 K'de 13 ve 14 tane yüzeye sahip çok yüzlülerin (polyhedron) sayısı 1200 K'de oldukça azalırken 12 tane yüzeye sahip çok yüzlülerin sayısı gözle görünür şekilde artmaktadır. Bu durum 800-1200 K sıcaklık aralığında bir kristal faz dönüşümünün göstergesi olarak değerlendirilebilir.



Şekil 7. Fe-Cr sisteminin farklı sıcaklıklarda VÇ metodu ile elde edilen yüzeylerin sayısı a) 800 K b) 1200 K.

Bu sıcaklık aralığında ideal (yapısal olarak bozulmamış) FCC çok yüzlülerin ve ideal BCC çok yüzlülerin sayısı incelenerek dönüşüm daha ayrıntılı şekilde analiz edilebilir. Şekil 8, 800 K-1200 K sıcaklık aralığında Voronoi metodu ile elde edilen çok yüzlü (polyhedron) sayısının zamanla değişimini göstermektedir. Şekil incelendiğinde, zamanla ideal BCC yapıları temsil eden $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ çok yüzlü sayısının azaldığı ve ideal FCC yapıları temsil eden $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$ çok yüzlü sayısının ise aniden arttığı görülmektedir. Bu durum düşük Cr konsantrasyonlu Fe-Cr sisteminde dar bir sıcaklık aralığında bir α BCC- γ FCC dönüşümünün olduğunu kanıtlar ve deneysel veriler ile uyumlu bir sonuçtur.



Şekil 8. Fe-Cr sisteminin VÇ metodu ile elde edilen $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ ve $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$ çok yüzlü sayısının zamanla değişimi.

SONUÇ

Bu çalışmada, Fe-Cr alaşım sistemi moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Model sistem, atomik yüzdelik olarak demirin (Fe) yüksek kromun (Cr) düşük konsantrasyonlu bölgesindeki kristal kafes yapısına uygun olarak oluşturulmuş ve atomlar arası potansiyel olarak Grujicic-Zhou (GZ) tipi gömülü atom yöntemi (GAM) tercih edilmiştir. Model sistemin ısıtma sürecinde 800K-1200K aralığında potansiyel enerjisinde ani bir değişim gözlenmiştir. Bu değişim sürecindeki kısa-mesafe düzeni Voronoi çok yüzlü (polyhedron) metodu kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak, 800 K'de hakim olan $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ ideal BCC-tipi kristal yapılar 1200 K'de ideal $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$ FCC-tipi kristal yapılara dönüşmüştür. Bu simülasyon sonucu gözlenen dönüşüm Fe-Cr sisteminin faz diyagramında da mevcut olup deneysel veriler ile uyumludur.

KAYNAKLAR

Celtek, M. (2022). Atomic structure of Cu₆₀Ti₂₀Zr₂₀ metallic glass under high pressures. *Intermetallics*, 143, 107493.

Fu, J., Ding, W., Zheng, M., & Mao, X. (2018). Molecular dynamics study on threshold displacement energies in Fe-Cr alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 419, 1-7.

<https://jp-minerals.org/vesta/en/>

Jiang, X., Hu, Y., Ling, L., & Wang, X. (2021). The initial wet oxidation process on Fe-Cr alloy surface: Insights from ReaxFF molecular dynamic simulations. *Applied Surface Science*, 548, 149159.

Kumar, S., Nandi, S., Pattanayek, S. K., Madan, M., Kaushik, B., Kumar, R., & Krishna, K. G. (2023). Atomistic characterization of multi nano-crystal formation process in Fe-Cr-Ni alloy during directional solidification: Perspective to the additive manufacturing. *Materials Chemistry and Physics*, 308, 128242.

- Olsson, P., Abrikosov, I. A., Vitos, L., & Wallenius, J. (2003). Ab initio formation energies of Fe–Cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 321(1), 84-90.
- Smith, R. W., & Was, G. S. (1989). Application of molecular dynamics to the study of hydrogen embrittlement in Ni-Cr-Fe alloys. *Physical Review B*, 40(15), 10322.
- Trady, S., Hasnaoui, A., & Mazroui, M. (2017). Atomic packing and medium-range order in Ni3Al metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 468, 27-33.
- Tsuchiya, H., Fujimoto, S., Chihara, O., & Shibata, T. (2002). Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe–Cr alloys in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 47(27), 4357-4366.
- Voronoi, G. (1908). Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 134, 198–287.
- Wu, C., Lee, B. J., & Su, X. (2017). Modified embedded-atom interatomic potential for Fe-Ni, Cr-Ni and Fe-Cr-Ni systems. *Calphad*, 57, 98-106.
- Wei, Y. D., Peng, P., Yan, Z. Z., Kong, L. T., Tian, Z. A., Dong, K. J., & Liu, R. S. (2016). A comparative study on local atomic configurations characterized by cluster-type-index method and Voronoi polyhedron method. *Computational Materials Science*, 123, 214-223.
- Xiong, W., Grönhagen, K. A., Ågren, J., Selleby, M., Odqvist, J., & Chen, Q. (2011). Investigation of spinodal decomposition in Fe-Cr Alloys: CALPHAD modeling and phase field simulation. *Solid State Phenomena*, 172, 1060-1065.
- Zheng, Z. B., Long, J., Guo, Y., Li, H., Zheng, K. H., & Qiao, Y. X. (2022). Corrosion and impact–abrasion–corrosion behaviors of quenching–tempering martensitic Fe–Cr alloy steels. *Journal of Iron and Steel Research International*, 1-11.

**MİKROPLASTİK KAYNAKLI KİRLENMENİN SU EKOSİSTEMLERİNE OLASI ETKİSİ
POSSIBLE EFFECTS OF MICROPLASTIC POLLUTION ON WATER ECOSYSTEMS**

Firdevs Hazal DAŞTAN

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Sivas, Türkiye

ORCID ID: 0009-0006-9603-4281

Prof. Dr. Ülker Aslı GÜLER

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, Sivas, Türkiye

ORCID ID: 0000-0002-9608-9745

ÖZET

Plastik kullanımının artması ve atık miktarının yükselmesi, mikroplastik kirliliğini küresel bir sorun haline getirmiştir. Atık plastikler, zamanla bozunarak mikroplastiklere dönüşmekte ve sucul ortamlarda büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Kozmetik ve ilaç endüstrilerinde de üretilen mikroplastikler çevreye salınarak mikroplastik kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Bu durum, zaman içinde çevre ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmakta ve çevrede mikroplastik birikimine, taşınımına katkıda bulunmaktadır. Aynı zamanda mikroplastikler adsorpsiyon özellikleri nedeniyle çevrede bulunan mikro kirleticileri ve ağır metalleri bünyelerinde tutarak bunların yayılmalarına neden olmaktadır. Mikroplastiklerin sucul ortamlardaki bu olası etkilerinin anlaşılabilmesi için daha kapsamlı çalışmalara ihtiyaç vardır.

Bu derleme çalışması kapsamında, mikroplastik kaynaklı kirlenmenin su ekosistemlerine olası etkileriyle ilgili yapılmış olan literatür çalışmaları incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Mikroplastik kirliliği, su ekosistemleri, çevre sağlığı

ABSTRACT

The increase in plastic use and the increase in the amount of waste has made microplastic pollution a global problem. Waste plastics decompose over time and turn into microplastics, which poses a great danger in aquatic environments. Microplastics also produced in the cosmetics and pharmaceutical industries are released into the environment lead to microplastic pollution. This situation poses a great threat to the environment and human health over time that contributes to the accumulation and transport of microplastics in the environment. At the same time, due to their adsorption properties, microplastics retain micropollutants and heavy metals in the environment so these cause them to spread. These possible effects of microplastics in aquatic environments needs more comprehensive studies to understand them better.

Within the scope of this review study, literature studies on the possible effects of microplastic-induced pollution on aquatic ecosystems were examined.

Key words: Microplastic pollution, aquatic ecosystems, environmental health

1.GİRİŞ

Plastikler geniş bir uygulama alanına sahip olan plastikler mutfak eşyaları, ambalaj malzemeleri, oyuncaklar, otomobil parçaları, kablo izolatörleri ve tekstil ürünleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Düşük maliyetleri, işlenebilirlikleri ve dayanıklılıkları gibi avantajlarından dolayı plastik üretiminin küresel ölçekte hızla artması çevre sorunlarına neden olmaktadır (Esmeray ve Armutcu 2020). Bu ürünlerin üretim ve tüketim aşamasında oluşan plastik atıkların, çevre kirliliğine neden olduğu ve geri

dönüşüm oranlarının yetersiz olduğu belirtilmektedir. Her yıl 330 milyon ton plastik üretilmesine rağmen bunun yalnızca %10'unun geri dönüştürülebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca bugüne kadar üretilen tüm plastiklerin %12'si yakılmış, geri kalanın %79'u ise doğal ortamlara bırakılmış ya da katı atık depolama tesislerinde depolanmıştır (Yurtsever, 2015). Doğada çeşitli çevresel süreçler geçiren plastik atıklar zamanla aşınarak daha küçük parçalara mikro- (<5 mm) ve nanoplastiklere (<100 nm)) dönüşmektedirler (Pasli 2022). Ayrıca çevreye atılan büyük plastik atıkların parçalanması sonucu ikincil mikroplastikler oluşmaktadır. Kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılan küçük parçacıkların da çevresel ortamlara zarar verdiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu plastik atıkların deniz ve tatlı su ekosistemlerinde ciddi kirlilik sorunlarına neden olduğu, mikroplastiklerin deniz yaşamına zarar verdiği, okyanuslardaki mikroplastik miktarının ise %15-31 olduğu tespit edilmiştir. Son yıllarda doğal su kaynaklarında da (göl ve nehir sularında) mikroplastiklerin varlığı gündeme gelmiştir (Mintenig ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020)(Çelik, Yüksel, ve Turgay 2022). Özellikle içme sularında ortaya çıkan mikroplastikler, insan sağlığına yönelik risklere yönelik endişeleri artırmaktadır (Campanale ve ark., 2020). Mikroplastiklerin küçük boyutları nedeniyle organlarda birikim gösterebildiği ve farklı organizmalarla etkileşime girebildiği gözlemlenmiştir (Bulat ve Kılınç 2020). Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar sınırlı olsa da mikroplastiklerin insan sağlığı üzerinde bazı potansiyel tehlikeler oluşturabileceği bildirilmektedir. Gelecekte mikroplastiklerin olası zararlı etkilerinden korunmak için su ekosistemleri ile ilgili çalışmalara önem verilmektedir.

Bu derleme çalışmasında da mikroplastik kaynaklı kirlenmenin su ekosistemlerine olası etkileriyle ilgili yapılmış olan literatür çalışmaları incelenmiştir.

2.MİKROPLASTİK TANIMI VE KAYNAKLARI

İlk kez mikroplastik terimi Thompson tarafından 2004 yılında kullanılmıştır. Thompson mikroplastikleri genellikle 5 mm'den küçük plastik parçalar olarak tanımlamıştır (Ari ve Ögüt 2021). Bu mikroplastikler genellikle uzunlukları 1 µm ile 1 mm arasında çözünmeyen parçacıklardır ve sentetik katılar veya polimer matrislerden oluşurlar (Çakmak ve Acaröz 2021). Mikroplastiklerin ana kaynakları kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılan mikroboncuklar ve temizleme ürünlerinin aşındırıcı özelliğini arttırmada kullanılan yan ürünlerdir (Çakmak ve Acaröz 2021). Bu mikroplastikler lavaboda yıkandıklarında kanalizasyon sistemine ve doğal su kaynaklarına kolayca karışabilmektedirler (Tutoğlu, 2019). İkincil mikroplastik kaynaklar ise büyük plastiklerin güneş etkisi, sert rüzgarlar vb. etkileri ile fiziksel parçalanmaya maruz kalması sonucu oluşan bozunma ürünleridir. Sentetik giysilerin yıkanması esnasındaki aşınmalarda mikroplastiklerin oluşmasına neden olabilirler. Bu anlamda evsel atıksu arıtma tesisleri de mikroplastiklerin taşınımı için önemli kaynaklardır (Bulat ve Kılınç 2020). Denizler ve nehirler mikroplastiklerin taşındığı en önemli kaynaklardır. Denizlerdeki plastik kirliliğin nedenlerinden biride balıkçılık faaliyetleridir. Yapılan çalışmalarda göllerde bulunan mikroplastik miktarının nehirlere nazaran daha fazla olduğu belirlenmiştir (Bulat ve Kılınç 2020)(Zeri vd., 2018). Su ürünleri yetiştiriciliğinin de mikroplastik kirliliğine neden olduğu belirtilmektedir. Plastiklerin denizlerde bulunması; tarım ve su kaybı, ekonomik zararlara ve halk sağlığı sorunlarına neden olmaktadır. Plastik yasakları, zooplanktonlardan büyük balinalara kadar 700'den fazla türü etkileyen çok çeşitli deniz yaşamını korumayı amaçlıyor (Bulat ve Kılınç 2020). Bu nedenle mikroplastiklerin oluşumunu ve potansiyel risklerini azaltmak için tüketim ve etkin atık yönetimi politikaları önemlidir (Yurtsever, 2015).

3.MİKROPLASTİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Plastik türlerinin döngüsü, mevcut plastiğe bağlı olarak farklı temel özellikler kazanır. Bu yapıda üretilen plastiklerin yapısal özellikleri ve kullanım sonrasında oluşan mikroplastiklerin özellikleri belirlenmektedir (Esmeray ve Armutcu 2020). Plastik Sanayicileri Derneği (SPI), Plastik Tanımlama ve Geri Dönüşüm sistemini 1988 yılında oluşturmuştur. Bu sistem oluşturulduğunda plastik türlerinde 1'den 6'ya kadar etiket bulunmaktaydı. Ancak plastik sektörü geliştikçe etiketlenemeyen birçok yeni plastik türü tespit edildi. Bu 6 plastik türünden farklı plastikler için 7 arayüz 'diğer' kodu ve geri dönüşümü de belirten genellikle ürünün alt kısmındaki üçgen geri dönüşüm simgesinin içine yazılan sayılar eklendi. Bu etiketler mikroplastiklerin kökeni ve özelliklerine ilişkin genel bir bilgi vermektedir (Yurtsever, 2015). Mikroplastiklerin sınıflandırılması birçok parametreyi içermektedir. Tablo1'de mikroplastiklerin sınıflandırılması verilmiştir (Ari ve Ögüt 2021).

Tablo 1. Mikroplastiklerin Sınıflandırılması (Ari ve Öğüt 2021)

Sınıflandırma Parametresi	Mikroplastikler
Kaynakları	Kozmetik Ürünler Tekstil Ürünleri Endüstriyel Hammaddeler Ulaşımından Kaynaklanan Maddeler
Tipi	Plastik Parçaları Plastik Filmler Granüler Plastikler İplik Lifler Peletler
Şekilleri	Genel Şekli Olanlar Pelet Şeklinde Olanlar Parça Şeklinde Olanlar
Aşınma Durumu	Bozunmamış Pürüzlü Yüzey Doğrusal Kırıklar Yarı Paralel Çıkıntılar Pürüzsüz Yüzey Bozunmuş ve Çok Bozunmuş Olanlar
Renk	Şeffaf Kristalin Beyaz Açık Beyaz-Krem Kırmızı-Turuncu Mavi-Opak Siyah-Gri Kahverengi-Yeşil Pembe-Sarı

4. SU EKOSİSTEMİNDE MİKROPLASTİKLER VE ETKİLERİ

Plastiklerin çevredeki hareketliliği ve bozunması, polimerik olmayan şekilde bozunan, farklı boyutlarda ve güçlerde parçalanmış parçacıkların karmaşık bir karışımını oluşturabilir. Bu, zaman ve mekân içinde canlı organizmalar için varlığını sürdüren plastik ve plastikten yapılmış kimyasal bileşiklere maruz kalmak anlamına gelir (Bozma ve ark. 2023). Çeşitli organizmalar mikroplastikleri su ortamından alır. Bu emilim doğrudan sindirim yoluyla veya solungaçlar yoluyla gerçekleşebilir. Daha büyük parçaların sindirimi genellikle daha zor olabilir. Midye gibi suda yaşayan organizmalardan yengeçlere kadar farklı organizmalar arasında mikroplastiklerin trofik transferi meydana gelebilir. Bu transferin biyolojik birikime mi yoksa biyolojik magnifikasyona mı yol açtığı henüz tam olarak anlaşılamamıştır (Bozma ve ark. 2023). Ancak bu etkilerin geniş ekosistem düzeyinde nasıl yayıldığı ve biyolojik düzeyde nasıl değişikliklere yol açtığı daha fazla araştırmayı gerektirmektedir.

Mikroplastikler, deniz suyundaki çeşitli kimyasalları adsorbe etme ve bunları insanlar tarafından tüketilen deniz ürünlerine aktarma özelliğine sahiptirler (Esmeray ve Armutcu 2020). Özellikle kabuklu deniz ürünleri balık ve deniz tuzu insanlar için önemli besin kaynaklarıdır (Esmeray ve Armutcu 2020). Mikroplastik kirliliği deniz suyunun sıcaklığını düşürebilir ve insan sağlığına zarar verebilir. Kuzey kutup sularında mikroplastik varlığının araştırıldığı bir çalışmada ise yüzey örneklerinde yaklaşık 0,34 parçacık/m³ ve yüzey altı örneklerinde ise yaklaşık 2,68 parçacık/m³ olarak belirtilmiştir (Lusher ve ark., 2015). Kuzey Kutbu bölgesinde gözlemlenen mikroplastik kirliliği, buzulların erimesi nedeniyle artan balıkçılık faaliyetleri ve deniz taşımacılığıyla ilişkilendirilmektedir. Bu örnek doğrultusunda, insan faaliyetlerinden kısmen korunan alanlarda mikroplastik kirliliğinin tespiti, plastik atık yönetiminin

iyileştirilmesi ihtiyacını göstermektedir (Lusher ve ark., 2015). Bu nedenle kirliliğe dikkat etmek ve plastik atıkların daha iyi korunması önemlidir.

Deniz kirliliği (plastik, makroplastik, mikroplastik), sindirim ve sindirim yoluyla 693 organizmayı etkilemektedir (Gall ve Thompson, 2015). Plastik atıklara bulaşan deniz ve tatlı su kuşları, memeliler, kaplumbağalar ve omurgasızlar hayatlarını kaybetmektedirler (Laist, 1987; Gall ve Thompson, 2015). Farklı beslenme türlerine sahip balıklarda üzerinde yapılan bir çalışmada su hareketi, tuzluluk, UV radyasyonu ve diğer stres etkenleri gibi çeşitli çevresel koşulların, yabancı maddelerin plastik malzemelerden sızmasını ve bununla ilişkili olarak organizmalara yönelik toksisiteyi etkileyebileceği belirtilmiştir (Pasli 2022). Araştırmalar su kütlelerindeki mikroplastik kaynaklarının çoğunlukla toprak çökeltileri olduğunu göstermiştir. Özellikle sentetik tekstil ürünleri ve sentetik kauçuk lastikler su kütlelerindeki önemli mikroplastik kaynaklarıdır. Sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan katkı maddelerinin ve kimyasalların, deniz ürünlerini tüketen insanlara geçme olasılığı asıl sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Paluselli vd. (2019) polivinil klorür (PVC) kablo ve polietilen (PE) torba dahil olmak üzere iki ticari plastik kalıntının 0-12 hafta boyunca çevreleyen deniz suyu örneklerine önemli ölçüde farklı plastikleştirici ftalatlar saldıgını belirlemiştir. Örneğin polietilen tetratafat (PET) plastik şişelerde kullanılan antimon, yüksek sıcaklıklarda içme suyuna karışarak insan sağlığının bozulmasına neden olabilmektedir. Yapılan bazı araştırmalarda, deniz ortamından alınan plastiklerde kurşun (Pb) safsızlıklarının varlığının, çevreye kurşun (Pb) adsorpsiyonundan daha büyük olumsuz etkilere neden olduğunu göstermiştir. Suda yaşayan organizmaların farklı boyutlardaki plastik polimerlere maruz kalması ve bunların organik kirleticilerin taşıyıcısı olarak rolleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Avio vd, 2017; Guzzetti vd, 2018; Prokic ve diğerleri, 2019). Çalışmalar, dietil heksil adipat (DEHA)'ya akut ölümcül etkiye maruz kalmanın, zebra balığı larvalarında düşük genotoksositeye neden olabileceğini ve stresle ilişkili genlerin ekspresyonunu tetikleyebileceğini göstermiştir. Ayrıca bazı morfolojik değişikliklerle birlikte erken dönem zebra balığı gelişimi üzerinde toksik etkileri olduğu da gözlemlenmiştir (Boran ve Terzi, 2017). Bilim dünyası, canlıların mikroplastikleri ne ölçüde sindirebildiğini ve bu bozulmanın besin zinciri üzerindeki olası etkilerini giderek daha fazla araştırmaya devam etmektedir.

5. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

-Bejgarn ve ark. (2015), belli katı/sıvı oranına sahip toz haline getirilmiş ve yapay hava koşullarına maruz bırakılmış plastiğin, *Nitocra spinipes* dikenini üzerindeki toksisitesini 72 saat boyunca gözlemlenmiştir. Bejgarn ve ark. (2015), farklı PVC malzemelerin toksisitesinin değiştiğini, ambalajlarda kullanılan PVC'nin toksisitesinin yapay hava koşulları sonrasında arttığını, bahçe hortumlarında kullanılan PVC'nin toksisitesinin ise yapay hava koşulları sonrasında azaldığını belirlemiştir.

-Handy ve ark. (2008) balıklarda hedef organlar olarak solungaçların, bağırsakların, karaciğerin ve beynin yanı sıra oksidatif stres, karaciğer tümör oluşumu ile uyumlu hücresel patolojiler, bazı organa özgü iyon düzensizlikleri ve damar sistemi gibi çeşitli toksik etkileri araştırmışlardır. Bazı plastiklerin karmaşık kimyasal yapısına ve bir arada bulunan kirleticileri adsorbe etme yeteneklerine dayanarak, mikroplastiklerin araştırılmasının önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bölgedeki nispeten sınırlı endüstriyel faaliyete ve düşük nüfus yoğunluğuna rağmen bu dağ gölünde mikroplastiklerin bol miktarda bulunduğunu belirten ekip, atıksu arıtma tesisi olmayan bölgelerdeki tatlı suyun yüksek oranda kirlenebileceğini vurgulamışlardır.

-Erzurum'da 2380 m yükseklikteki bir krater gölünde (710123'E 440048'N) yapılan bir çalışmada, gölün en yakın yerleşim yerine 3 km uzaklıkta bulunan 5 farklı bölgeden alınan örneklerde mikroplastiklerin varlığı gözlemlenmiştir (Comaklı vd., 2020).

- Arktik sularda mikroplastiklerin varlığını araştıran bir çalışmada yüzey örneklerinde yaklaşık 0,34 parçacık/m³, yer altı örneklerinde ise yaklaşık 2,68 parçacık/m³ bulunmuştur (Lusher ve ark., 2015).

-İstanbul'da yapılan Haliç sedimenti plastik kirliliği tespit çalışmasında mevsimsel olarak numuneler alınarak sedimentte bulunan plastik içeriği belirlenmiştir. Toplam plastik miktarı, ıslak tortunun kg'ı başına 566 parçacık gözlemlenmiştir. Islak sedimentin ilkbaharda 115 (%20,3) partikül/kg, yaz aylarında 105 (%18,6), sonbaharda 103 (%18,2) ve kış aylarında 243 (%42,9) partikül/kg olduğu

belirlenmiştir. Plastik boyutlama sonuçlarına göre 1-2 mm arasında 118 adet mikroplastik parçacık gözlemlenmiştir (Dogruyol vd., 2019).

-İstanbul'da yapılan bir başka çalışmada ise Karadeniz'in Anadolu yakasındaki plastik kirliliği incelenmiştir. Sayısal olarak en yüksek yoğunluk Riva istasyonunda, en düşük yoğunluk ise Şile limanında gözlemlenmiştir (Şener vd., 2019).

-Karadeniz'in güneydoğu kıyısında yapılan bir çalışmada ise yüzey sularının ortalama mikroplastik kirliliği 1100±900 partikül/m³ olarak ölçülmüştür (Aytaç vd., 2016).

-Tunçer vd., (2018)'nin Marmara Denizi'nde yaptığı çalışmada, on iki örnekleme alanından elde edilen mikroplastiklerin yaklaşık %49,4'ünün ipliksi formda, %30,6'sının plastik filmde ve %20'sinin parçalanmış formda olduğu belirtilmiştir.

-Eylül 2018'de Datça Yarımadası kıyılarındaki mikroplastik kirliliğini araştıran bir çalışmada; hakim rüzgarlara ve yüzey akıntılara maruz kalan tüm plajlarda mikroplastik parçaların (%72) baskın sınıf olduğu belirtilmiştir. Datça Yarımadası'ndaki mikroplastik kirliliğinin literatürde bulunan benzer alanlara göre (1154,4±700,3 parçacık/kg kuru ağırlık) daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Yabanlı vd., 2019).

-Van Gölü'nde yapılan bir araştırmada, farklı bölgelerden alınan toplam 101 sedefin (*Alburnus tarichi*) sindirim sisteminde 8-124 mikroplastik parçacık içerdiği ortaya çıkmıştır. Bu oranın dünyada yapılan diğer çalışmalara göre oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir (Atici vd., 2021).

-Fethiye İç Körfezi'nde uzun vadeli rüzgâr, dalga ve yoğunluk katmanlarına dayalı sirkülasyon modelleri kullanılarak mevcut iklim durumuna bağlı olarak mikroplastiklerin birikmesi ve taşınmasına yönelik olası senaryolar oluşturulmuştur. Bu oluşturulan senaryolara göre kıyı sirkülasyonunun zayıf olduğu Fethiye İç Körfezi'nin güneybatı kıyı suları ile Murti Nehri Halici'nin doğu kıyı sularında mikroplastik birikimi beklenmektedir (Genç vd., 2020)

6. SONUÇLAR

Plastik katkı maddelerinin ve plastik sızıntı suyunda bulunan çeşitli toksik organik ve metal bileşiklerin farklı nedenler ile çevresel ortama salınım mekanizmaları ve suda yaşayan organizmalar üzerindeki potansiyel toksisiteleri önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda plastik tüketimi arttıkça sucul ekosistemler üzerindeki etkinin artabileceği belirlenmiştir. Bu derleme çalışmasında, mikroplastik kaynaklı kirlenmenin sucul ekosistemlere olası etkileriyle ilgili değerlendirmeler yapılmış ve literatür çalışmaları incelenmiştir. Mikroplastiklerin olumsuz etkilerinin en aza indirilebilmesi için çeşitliliklerinin artırılması, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin (biyoplastikler) teşvik edilmesi, çevre dostu alternatiflere geçilmesi, toksik kimyasalların sınırlandırılması, su ortamına giren plastik miktarının kaynağında azaltılması, uygun atık yönetimi ile geri dönüştürülmesi ve plastik tüketiminin azaltılması gibi çeşitli önlemler planlanmaktadır. Çalışanların yüksek seviyede mikroplastiklere maruz kaldıkları alanlarda koruyucu ekipman kullanmaları ve kapalı alanlarda mikroplastik kontaminasyonunu kontrol etmeleri önerilmektedir. Hem bireysel hem de toplumsal olarak çevre bilincini arttırmak için bu alanda yeni araştırmalar yapılmalı, eğitim ve farkındalık yaratacak yeni teknolojiler geliştirilmelidir.

7.KAYNAKÇA

Bozma, C., Şimşek, N., Tasta, Y., & Sönmez, a. y. (2023). Mikroplastik Kirliliği ve Tatlısu Ekosistemlerindeki Etkileri. Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 9(1), 54-62.

Çelik, E., Yüksel, D., & Turgay, Ö. (2022). Farklı Ekosistemlerde Mikroplastik Kirlilik: Oluşum, Toksikite ve Riskler. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(3), 1815-1842.

Esmeray, E., & Armutcu, C. (2020). Mikroplastikler, çevre-insan sağlığı üzerine etkileri ve analiz yöntemleri. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(1), 839-868.

Kenan, İ., & Teksoy, A. (2022). Mikroplastiklerin Deniz Ortamı ve Sucul Canlılara Etkisi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9(1), 633-652.

- Murat, a. r. 1., & Serdal, ö. ğ. ü. t. (2021). Mikroplastikler ve çevresel etkileri. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(2), 864-877.
- Bulat, F. N., & Kilinc, B. (2020). Effects of plastics and microplastics on aquatic organisms and human health.
- Çakmak, Ö., & Acaröz, U. (2021). Su Kaynaklarında Mikroplastiklerin Varlığı Ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi. *Veteriner Farmakoloji ve Toksikoloji Derneği Bülteni*, 12(2), 79-88.
- Paslı, S. (2022). Plastik Katkı Maddeleri ve Sucul Ortama Etkileri. *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(1), 40-49.
- Yurtsever, M. (2015). Mikroplastikler'e genel bir bakış. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 17(50), 68-83.
- Yurtsever, M. (2019). Nano-ve mikroplastik'lerin insan sağlığı ve ekosistem üzerindeki olası etkileri. *Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 5(2), 17-24.
- Zeri, C., Adamopoulou, A., Bojanić Varezić, D., Fortibuoni, T., Kovač Viršek, M., Kržan A., Mandić, M., Mazziotti, C., Palatinus, A., Peterlin, M., Prvan, M., Ronchi, F., Siljic, J., Tutman, P. & Vlachogianni, T. (2018). Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): from the macro- to the micro-scale. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 341-350
- Handy R. D., Owen R., Valsami-Jones E. (2008). The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology* 17(5):315–325. doi:10.1007/s10646-008-0206-0
- Comaklı E., Bingöl MS., Bilgili, A. Assessment of microplastic pollution in a crater lake at high altitude: a case study in an urban crater Lake in Erzurum, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution* 2020; 231(6): 1-6.
- Lusher AL., Tirelli V., O'Connor I., Officer R. Microplastics in arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific Reports* 2015; 5(1): 14947.
- Doğruyol P., Sener M., Balkaya N. Determination of microplastics and large plastics in the sediments of the Golden Horn Estuary (Halic), Istanbul, Turkey. *Desalination And Water Treatment* 2019; 172(October 2018): 344–350.
- Aytan U., Valente A., Senturk Y., Usta R., Sahin FBE., Mazlum RE., Ağırbaş E. First evaluation of neustonic microplastics in Black Sea waters. *Marine Environmental Research* 2016; 119: 22-30.
- Şener M., Doğruyol P., Balkaya N. Microplastic pollution in the Black Sea Coast of the Anatolian Side of Istanbul, Turkey. *Desalination and Water Treatment* 2019; 172 (October 2018): 351– 358.
- Tunçer S., Artüz OB., Demirkol M., Artüz ML. First report of occurrence, distribution, and composition of microplastics in surface waters of the Sea of Marmara, Turkey. *Marine Pollution Bulletin* 2018; 135(June): 283–289.
- Yabanlı M., Yozukmaz A., Sener I., Olmez OT. Microplastic pollution at the intersection of the Aegean and Mediterranean Seas: A study of the Datça Peninsula (Turkey). *Marine Pollution Bulletin* 2019; 145(May): 47–55.
- Atici AA., Sepil A., Sen F. High levels of microplastic ingestion by commercial, planktivorous *Alburnus tarichi* in Lake Van, Turkey. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2021; 38(10): 1767-1777.
- Genc AN., Vural N., Balas L. Modeling transport of microplastics in enclosed coastal waters: a case study in the Fethiye Inner Bay. *Marine Pollution Bulletin* 2020; 150 (November 2019): 110747.
- Paluselli, A., Fauvelle, V., Galgani, F., Sempéré, R. (2019). Phthalate release from plastic fragments and degradation in seawater. *Environmental Science & Technology*, 53(1), 166-175.
- Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. (2017). Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 128, 2-11,

Prokic, M.D., Radovanovic, T.B., Gavric, J.P., Faggio, C. (2019). Ecotoxicological effects of microplastics: examination of biomarkers, current state and future perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 111, 37-46.

Boran, H., Terzi, S. (2017). Stress-induced transcriptional changes and dna damage associated with bis (2-ethylhexyl) adipate exposure in zebrafish (*Danio rerio*) larvae. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 99, 308-314.

Lithner D., Damberg J., Dave G., Larsson A. (2009). Leachates from plastic consumer products – screening for toxicity with *Daphnia magna*. *Chemosphere* 74(9):1195–1200.

**AHŞAP TRAVERSLERİN SERVİSE HAZIRLANMASI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA
A STUDY ON THE PREPARATION OF WOODEN SLEEPERS FOR SERVICE**

Mustafa DURSUNŞAR¹

¹*Öğr. Gör., Yozgat Bozok Üniversitesi, Sorgun Meslek Yüksekokulu, Yozgat, Türkiye.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4278-2744>*

Musa YILMAZ²

²*Öğr. Gör., Yozgat Bozok Üniversitesi, Sorgun Meslek Yüksekokulu, Yozgat, Türkiye.*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3912-5607>*

ÖZET

Demiryolu taşımacılığı hem yük hem de yolcu taşımacılığı için küresel ölçekte tercih edilen bir ulaşım sektörü olup sürdürülebilir ve verimli bir sistem olarak öne çıkmaktadır. Gelişen teknoloji, demiryolu taşımacılığını daha cazip hale getirmektedir. Bu gelişmeler, demiryollarındaki hızları ve dingil yüklerini artırma fırsatları sunmaktadır. Ancak, maliyet ve çevresel faktörler nedeniyle bazı uygulamaların ve hat bileşenlerinin kullanımı azalmaktadır.

Traversler, demiryolu üstyapısının kritik bir bileşeni olup raylara destek sağlamak, raylara yataklık yapmak ve ekartmanı korumak gibi görevleri vardır. Aynı zamanda demiryolu taşıtlarının dingil yüklerini balasta dengelemekte kritik bir rol oynarlar. Dünya genelinde, demiryolu sistemlerinin çeşitliliği ve farklı çevresel şartlar, taşıt tipleri ve yükler gibi faktörlere dayalı olarak, traversler farklı malzemelerden üretilirler. Ahşap traversler, demiryolu üstyapısında genellikle hemzemin geçit, gar, makas ve köprülerde kullanılan önemli bir bileşen olmasına rağmen, günümüzde çeşitli doğal ve beşerî nedenlerle tercih edilmez hale gelmiştir. Demiryolu taşıtlarının artan yükleri ve hızları, ray ve travers boyutlarında büyümeyi beraberinde getirmiş ve bu büyümeyi desteklemek için teknolojik gelişmeler önemli bir rol oynamıştır. Ancak, ahşap traverslerin kullanım alanları sınırlanmış ve çatlamaları bu traverslerin ömürlerini kısaltmıştır.

Bu çalışma, ahşap traverslerin bakım ve servise hazırlık süreçlerini incelemekte ve bu uygulamaların ahşap traverslerin olumsuz etkilerini azaltmaya yardımcı olduğunu göstermektedir. Ahşap traverslerin bakım ve servis uygulamaları, demiryolu taşımacılığının konforunu ve güvenliğini artırarak demiryolu hizmet ömrünü uzatmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Raylı Sistem, Demiryolu, Ahşap Travers, Travers Hataları

ABSTRACT

Rail transportation is a globally preferred mode of transportation for both freight and passenger services, recognized for its sustainability and efficiency. Advancements in technology have made railway transportation increasingly attractive, offering opportunities to enhance speeds and axle loads on railroads. However, due to cost and environmental factors, the utilization of certain practices and track components is decreasing.

Sleepers, as a critical component of railway infrastructure, serve various functions including providing support to the rails, acting as a foundation for the tracks, and preserving the ballast. Additionally, they play a pivotal role in balancing the axle loads of railway vehicles. Worldwide, sleepers are manufactured from various materials to accommodate the diversity of railway systems, environmental conditions, types of vehicles, and loads. Although wooden sleepers have traditionally been a significant component in railway infrastructure, particularly for applications such as level crossings, stations, turnouts, and bridges, they have become less preferred today due to a variety of natural and human-induced reasons. The increasing loads and speeds of railway vehicles have led to the growth of rail and sleeper

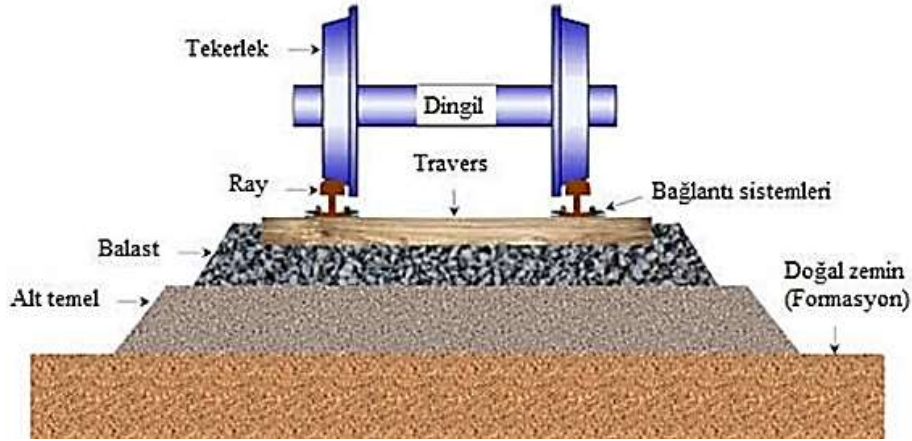
dimensions, with technological advancements playing a crucial role in supporting this expansion. Nevertheless, the usage of wooden sleepers has been restricted, and cracking issues have shortened their lifespan.

This study examines the maintenance and preparation processes for wooden sleepers, demonstrating that these practices help mitigate the adverse effects on wooden sleepers. Maintenance and service applications for wooden sleepers contribute to extending the service life of railway systems, thereby enhancing the comfort and safety of railway transportation.

Keywords: Rail Systems, Railway, Wooden Sleepers, Sleeper Defects

1. Giriş

Travers; rayları destekleyen, raylara yataklık yapan ve ekartmanı koruyan demiryolu üstyapısının en önemli elemanlarından biridir. Traversin, demiryolu taşıtlarından gelen dingil yüklerini balasta ileten önemli bir rolü de vardır. Dünyadaki çeşitli yolcu ve yük taşımacılığı yapılan demiryollarında çevre koşulları, taşıt türleri, dingil yükleri vb. gibi çeşitli birçok faktörden dolayı farklı malzemelerden imal edilen traversler kullanılmaktadır (Chandra, 2007; Esveld & Esveld, 2001). Değişik kapasite ve hızlar için kullanılan çeşitli demiryollarında kullanılan farklı malzemelerden imal edilen traverslerden beklenen birçok fonksiyon vardır.



Şekil 1. Demiryolu hat yapısı (YAZICI, 2020)

Traverslerden istenen fonksiyonlar şunlardır (Arlı, 2015):

- Ray ayakları ve bağlantıların sabitlenmesine imkân vermek ve destek sağlamak
- Raylardan gelen yükleri karşılamak ve bu yükleri üniform bir şekilde balasta iletmek
- Raylar arasındaki açıklığı, eğimi ve kot farkını korumak
- İki ray arasında yalıtımı sağlamak
- Uzun zaman periyotlarında, mekanik etkiler ve kötü hava koşulları sonucu meydana gelen aşınmaya karşı mukavemet göstermek

Demiryolunda taşınan yüklerin ve hızların artmasıyla beraber ray ve travers ölçülerinde de büyüme olmuştur. Demiryolu elemanlardaki bu büyüme, teknolojik çalışmaların etkisiyle demiryolu elemanlarının ömrünü uzatmıştır. Fakat kullanım alanı daralan ahşap traversin en büyük problemi olan çatlama olayı, ahşap traversin kullanım ömrünü kısalmaktadır.



Şekil 2. Ahşap traversin çatlaması ve kırılması

Ahşap traverslerin çatlaması, demiryolu güvenliğini tehdit etmekte ve tehlikeye yol açmaktadır. Çeşitli nedenlerden dolayı çatlayan ahşap traversler, kullanıma alınmadan önce çeşitli uygulamalardan geçirilmektedir. Bu uygulamalardan sonra kullanıma alınan ahşap traverslerin dayanımı artmakta ve ömrü uzamaktadır.

2. Travers

Traversler, genellikle rayları taşıyan ve sabitlendiği raylara dik olarak yerleştirilmiş elemanlardır. Üzerine gelen yükleri raydan balasta ve altyapıya aktarmak için kullanılırlar. Komşu iki travers eksenleri arasındaki mesafe genelde 60-63 cm olup, eker olarak adlandırılmaktadır (Saxena & Arora, 2004).

2.1. Traversin Görevleri

Traversin görevleri genel olarak şunlardır (Clifford Frederick Bonnett, 2005; Clifford F Bonnett, 2013; Esveld & Esveld, 2001; Kilic & Çerçioğlu, 2016; Yi, 2017):

- Raydan gelen kuvvetleri balasta iletmek
- Yatay ve uzunlamasına kuvvetleri iletmek
- Elektriksel olarak rayları izole etmek
- Seyir yolunu emniyete almak
- Raylar ile balast arasında elastik bir şekilde hareket ederek titreşim ve darbeleri azaltmak
- Yol geometrisini korumak
- Rayların traverse 1/20 veya 1/40 eğimle montesini sağlamak
- Yatay ve düşey yönde yeterli mekanik dayanımda olmak
- Rayları ekartmanında ve sabit tutmak
- Hat geometrisini servis ömrü boyunca düzgün tutmak

2.2. Traverslerde Aranılan Özellikler

Traverslerde aranılan bazı özellikler şunlardır (Indraratna, Rujikiatkamjorn, & Salim, 2023; D. K. Kumar & Sambasivarao, 2014; Liang et al., 2021):

- Travers malzemesi aşınma, kırılma, ezilme, dış etkilere vs. karşı mukavemetli olmalı
- Yeterli elastikiyete sahip olmalı
- Altında bulunan balastı kırmamalı, balastın içine montajı ve sökümü kolay olmalı
- Traverslerin tasarımı ekartman, alıyman, kurba uygun olacak şekilde tasarlanmalı
- Muhafazası kolay olmalı, çok ağır ve çok hafif olmamalı
- Üretim ve bakım maliyeti ekonomik olmalı
- Yüksek hız ve aşırı yüklere karşı gürültü ve darbeyi azaltacak dirençte olmalı
- Rayların yalıtımı için izolasyona elverişli olmalı

- Haşere ve rutubete karşı dayanıklı olmalı
- Sabotaj ve hırsızlığa karşı gerekli önleme sahip olmalı
- Travers ve bağlantı elemanlarının tasarımı, rayların tespiti ve sökülmesinin kolay yapılabileceği şekilde olmalı

2.3. Travers Çeşitleri

Raylı sistemlerde kullanılan traversler ahşap, demir, beton, plastik ve kompozit olmak üzere beş çeşittir. Son yıllarda beton, plastik ve kompozit traversler geniş kullanım alanı bulmuş olup, ahşap ve demir travers kullanımı azalmıştır. Ayrıca çeşitli amaçlarla kullanılan travers içermeyen hatların sayısı da artmaktadır.

Tablo 1. Traverslerin karşılaştırılması (Ferdous et al., 2015; A. S. Kumar & Muthukannan, 2019)

Özellik	Ahşap	Beton	Çelik
Uygulanabilirlik	Kolay	Zor	Zor
İşlenebilirlik	Kolay	Zor	Zor
Kullanım ve Kurulum	Kolay	Zor	Zor
Dayanıklılık	Düşük	Yüksek	Düşük
Bakım	Yüksek	Düşük	Yüksek
Yenilenme	Kolay	Zor	Zor
Mevcutiyet	Düşük	Yüksek	Yüksek
Maliyet	Yüksek	Çok Yüksek	Çok Yüksek
Bağlantı Elemanları	İyi	Çok İyi	Zayıf
Balast Etkileşimi	Çok İyi	Çok İyi	Zayıf
Elektrik İletkenliği	Düşük	Yüksek	Çok Yüksek
Darbe	Yüksek	Düşük	Orta
Ağırlık (kg)	60-70	285	70-80
Servis Ömrü (yıl)	20-30	60	50
Isıl işlem	Yumuşak ağaçlara uygulanır	Yok	Yok
Hurda fiyatı	Az	Yok	Çok
Tip	Yumuşak ve sert ağaç	Monoblock ve twinblock beton	Y şekil çelik travers
Avantajları	İşlenmesi ve değişimi kolay	Uzun servis ömrü, Düşük bakım masrafı, Stabil ve yüksek hızlarda kullanım	İşletilmesi kolay, Yaşam ömrü uzun
Dezavantajları	Mekanik ve biyolojik dağılma	Taşıma, Dökmesi, Bakımı ileri teknik gerektirir	Korozyon

3. Ahşap Travers

Çam, kayın, meşe, okaliptüs ve azobe ağaçlarından imal edilirler. Ormanların azalması, üretim maliyetinin fazla olması ve yüksek hız yapılan hatlara uygun olmaması vb. nedenlerle kullanım alanları daralmıştır. Bu yüzden sadece makaslarda (Clifford Frederick Bonnett, 2005), çelik köprülerde ve yolun özellik arz eden bölümlerinde kullanılmaktadır. Ahşap travers imalinde kullanılacak ağaçlar genel olarak şu özelliklere sahip olmalıdır (Kilic & Çerçioğlu, 2016):

- Budaksız olmalı
- Doğrusal olmalı
- Çürük ve çatlak olmamalı
- Dayanıklılığı için basınç ile verilecek kimyasal maddeyi emme yeteneği olmalı

Ahşap traversler, kullanım amacına göre değişik ölçülerde imal edilirler. Ahşap traverslerin kullanıldığı yerler ve imalat ölçülerine ait genel bilgiler şunlardır:

Tablo 2. Ahşap traverslerin ölçüleri (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019)

Kullanım Yeri	Üst Genişlik (cm)	Alt Genişlik (cm)	Yükseklik (cm)	Boy (cm)
Normal Yollar	18-20	23-36	13-16	260-270
Makaslar	20-22	26-30	15-16	270-510
Çelik Köprüler	22-26	22-36	22-27	260-270

Normal boydaki ahşap traverslerin ağırlığı 85-110 kg, ortalama ömürleri ise 15-30 yıl arasında değişmektedir (Indraratna et al., 2023). Bazı ilaçlanmış ahşap traverslerin ömrü; meşe traversi 25, kayın traversi 30, azobe tropik 45 ve tünellerde kullanılan jarrah veya benzeri sert ağaçlar için 50 yıldır (Arlı, 2015). Ahşap traverslerin çapraz itme dirençleri %15 veya daha az olduğundan, 160 km/h üzerindeki hızlar için tasarlanan hatlar için uygun değildir (Clifford Frederick Bonnett, 2005).

3.1. Ahşap Traversin Özellikleri

Ahşap traverslerin en büyük avantajı tüm demiryolu taşıtları için rahatlıkla kullanılabilir olmasıdır. Ahşap traverslerin kurulması, sökülmesi ve yenisi ile değiştirilmesi gibi bakım işlemleri çok rahatlıkla yapılabilmektedir. Bu bakım işlemleri için karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu avantajlarının yanı sıra, mekanik ve biyolojik dağılma sonucunda ömürleri azalmakta olup, bu durum ahşap traverslerin en büyük dezavantajı olarak görülmektedir. Ayrıca ahşap traverslerin üretiminde kullanılan kaliteli ağaçlardaki azalma ve yeni kompozit traverslerin üretilmesi, ahşap traverslerin kullanımını azaltmaktadır. Kompozit traverslerin pahalı olması ve her yerde kullanılmamasından dolayı ahşap taversler aktif olarak kullanılmaya devam edilmektedir. Ahşap traverslerin biyolojik ve kimyasal dağılmasını engellemek ve ömrünü artırmak amacıyla ahşap üzerine çeşitli kimyasal işlemler yapılmaktadır. Bu işlemler ise insan sağlığı ve doğa için zararlıdır (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019).

Tablo 3. Ahşap traverslerin karşılaştırılması (Esveld & Esveld, 2001; Indraratna et al., 2023; D. K. Kumar & Sambasivarao, 2014; Liang et al., 2021; YAZICI, 2020)

Olumlu Yönleri	Olumsuz Yönleri
Balasta zarar vermez	Rutubet ve haşereye karşı hassastır
Yapılan bura daha kalıcıdır	Dresaja dayanıksızdır, yol genellikle dışarı kayar
Ucuz ve kolay imal edilebilir	Ekartmanı zor korur
Darbe ve titreşimleri iyi şekilde hapseder	Çürüme ve haşere saldırıları vs. nedenlerle kısa ömürlüdür
Zarar verilmeden kolay taşınabilir orta ağırlıktadır	Yangın tehlikesine karşı duyarlıdır
İyi bir formasyon tabakası oluşmasına elverişlidir	Hurda değeri çok düşüktür
Aliyanda kolayca düzeltilebilir	Koruyucu kimyasallar nedeniyle tekrar kullanılamaz
Modern metotlu bakımlara çok uygundur	Yüksek satış fiyatı nedeniyle hırsızlığa maruz kalır
Bakım ve onarım masrafı düşüktür	Hafif ağırlığı nedeniyle yüksek hızlı hatlara uygun değildir
Balastlı veya balastsız kullanıma uygundur	
Köprü ve özel yapılarda kullanılabilir	
İyi bir esnekliğe sahiptir	
İzolasyonu çok iyidir	
Standart dışı durumlarda kolayca uyarlanabilir	
Kolay hasara uğramaz	
Ekartmana uyarlanması kolaydır	

3.2. Ahşap Traversin Üretimi

Traverslik ağaçlar, öz suyun yürümediği sonbahar veya kış aylarında budaksız ya da az budaklı ve yeterli boyut verilebilecek şekilde kesilmelidir. Travers üretiminde önce tomruk hazırlanması daha sonra kurutma, yontma ve delme işlemleri uygulanır (Indraratna et al., 2023).

4. Ahşap Traversin Servise Hazırlanması

Ahşap traverslerin uzun ömürlü olması istenir. Fakat bazı doğal etkenler veya kullanımdan dolayı ahşap traverslerin en büyük problemi olan çatlama olayı meydana gelir. Dolayısıyla bu durum ahşap traversin ömrünü kısaltmaktadır. Bu nedenle ahşap traverslerin çatlayıp ömrünün kısaltmaması için, servise alınmadan önce çeşitli uygulamalar yapılmaktadır.

4.1. Suyun Uzaklaştırılması

Su, demiryolunun fiziki yapısını bozmakta ve demiryolu elemanlarını olumsuz olarak etkilemektedir. Dolayısıyla su, demiryolunda istenmeyen doğal bir faktördür. Bu olumsuzluktan, demiryolu üstyapı elemanlarından olan ahşap travers de önemli ölçüde etkilenmektedir. Ahşap traversin uzun süre su ile teması çürümesine neden olmaktadır. Ayrıca bünyesindeki suyun aniden buharlaşması sonucu ise çeşitli boy ve türde çatlama meydana gelmektedir. Ahşap traverslerin içerisindeki su oranı genellikle %30-50 arasında değişmektedir. Ahşap travers ömrünün arttırılması ve çatlama için travers içindeki su uzaklaştırılmalıdır. Bu amaç doğrultusunda ham traversler 1-2 yıl kadar açık havada kurutulmaktadır (Clifford Frederick Bonnett, 2005).



Şekil 1. Ham traverslerin açık havada bırakılması

Kurutma işlemi genel olarak traversleri elverişli ve yeteri kadar havalandırılan bir yerde öncelikle ızgara gibi aralıklı bir şekilde bir sıra enine bir sıra boyuna yığılarak istiflenir. Daha sonra bu yığınları açık havada çamlar için 6-10 ay, meşe için 4-6 ay ve kayın için 8-12 ay bekletmek sureti ile yapılmaktadır (Martin, 2017).

4.2. Enjekte İşlemi

Enjekte işleminin ilk evresini, travers içindeki nemin buharlaştırılması oluşturur. Nemin buharlaştırılması için ahşap travers 70-80 derecelik bir ısıda 24 saat bırakılır. Yapılan bu işlem enjekte işlemini kolaylaştırır (Martin, 2017).



Şekil 4. a) Enjekte işlemi makinesi ve b) enjekte işlemi yapılan traversler

Ahşap traversin kurutulması işleminden sonra kreozot adı verilen bir madde, yüksek basınç (10 bar) altında, 6-7 saat ahşap traverse emdirilir (Arlı, 2015; Clifford F Bonnett, 2013; Martin, 2017). Yapılan bu işleme enjekte adı verilir. Bu işlemde, metre küp ağaç başına 500 kg zift yağı emdirilir (Clifford Frederick Bonnett, 2005). Enjekte ve travers yüzeyinin ray tabanına uyumlu hale getirilmesi işlemleri, ahşap travers fabrikalarında yapılır (Martin, 2017).



Şekil 5. a) Ham ve b) ve enjekte işlemleri ahşap traversler

Enjekte işleminde kullanılan ilaçlı maddelerde aranan bazı özellikler şunlardır (Liang et al., 2021):

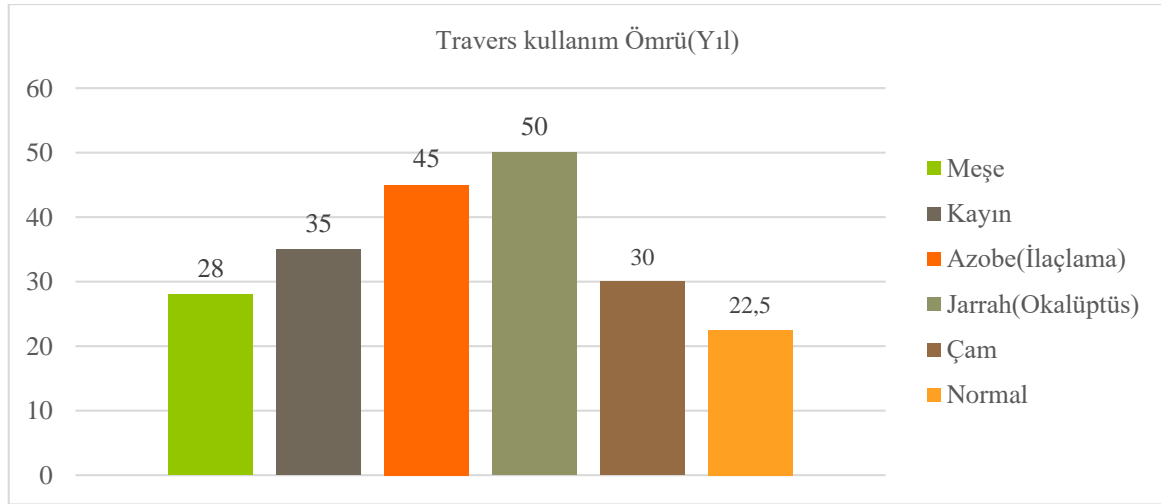
- İlaç zamanla yıkanmamalı (suda erimemeli) ve aynı zamanda antiseptik özelliği iyi olmalı
- Travers içine girmesi kolay olmalı ve traverse homojen bir şekilde nüfuz etmelidir
- Personel vb. canlılar için zehirli olmamalı
- Traversin mekanik özelliklerini değiştirmemeli
- Üstyapının traversler ile temaslı demir kısımlarına zarar vermemelidir

4.3. Ahşap Traverslerin Ömrü

Ahşap traverslerin ömürleri çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar (Profillidis, 2016):

- Kullanılan ağacın kalitesine
- Kullanılan katkı malzemelerinin özelliklerine
- Hattın işletme hızına
- Hattın işletme koşullarına, travers aralığına ve balast kalitesine
- Hattın kurb oranına
- Kullanılan bağlantı malzemesinin tipine
- Mekanik etkilere
- İklim koşullarına
- Paketleme şekline göre değişiklik gösterebilmektedir

Geleneksel olarak ahşap traverslerde koruyucu malzeme olarak kreozot kullanılır. Bununla birlikte son yıllarda, sağlığa daha az zararı olan farklı malzemeler de geliştirilmiştir (Clifford F Bonnett, 2013).



Şekil 6. Ahşap travers ömrü [8, 16]

Ahşap traversler zaman içerisinde basınç, güneş ışınları, yağmur suları, malzeme yorulması vb. gibi bazı doğal ve kullanımdan kaynaklı faktörlerin etkisinde kalmaktadır. Bu faktörlerin olumsuz etkileri sonucunda, ahşap traverslere kreozot ile koruma yapılırsa dahi ahşap traverslerin içinde ve/veya yüzeysel olarak çeşitli eklenlerde ve farklı boyutlarda çatlamalar meydana gelmektedir. Koruma yapılan farklı ahşap travers malzemelerinin ortalama ömürleri yukarıda verilmiştir (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019).

4.4. Çemberleme

4-5 cm eninde 1-2 mm kalınlığında tokalı çember, özel bir alet ile traverslerin başlarına bağlanır (Martin, 2017).



Şekil 7. Ahşap traverslerin çemberlenmesi

4.5. "S" Demiri ile Takviye

"S" şeklindeki demir parçası imalat anında traversin her iki başına çakılmasıyla yapılır. Ayrıca yeni kullanılmaya başlanan dikdörtgen şeklinde delikli ve dişli sac parçası da travers başlar çakılır (Akçaer, 2014).



Şekil 8. Ahşap traverse "S" demiri takviyesi

4.6. Bulon ile Takviye

10-12 mm çapında özel olarak imal edilen bulonlar ile çatlayan kısımlar denilir ve daha sonra bu çatlaklar bağlanır (Akçaer, 2014).



Şekil 9. Ahşap traverse bulon takviyesi

4.7. Sac Plaka ile Takviye

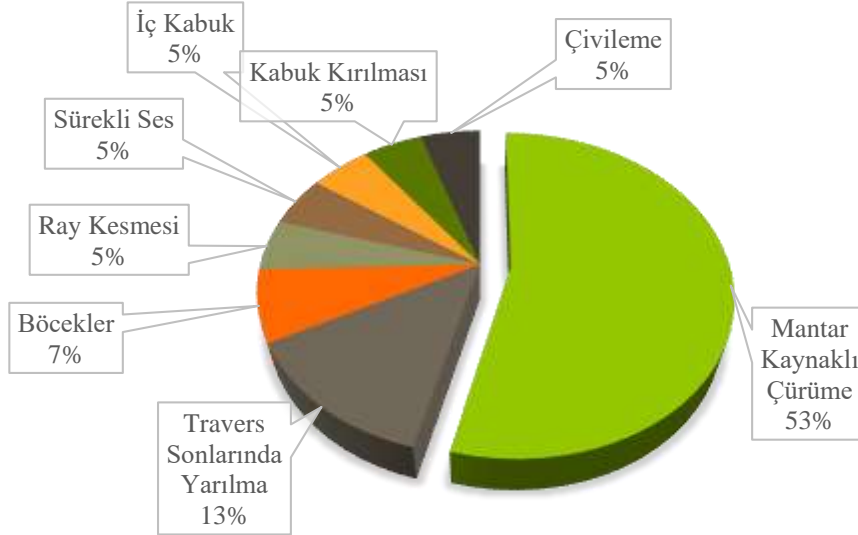
Dikdörtgen şeklinde delikli ve dişli sac parçası, imalat esnasında traverslerin başlarına çakılarak traverslerin yarılmaması önlenmeye çalışılır. Geleneksel olarak ahşap traverslerde koruyucu malzeme olarak kreozot kullanılır. Bununla birlikte son yıllarda, sağlığa daha az zararı olan farklı malzemeler geliştirilmiştir (Clifford F Bonnett, 2013).



Şekil 10. Ahşap traverse sac plaka takviyesi

4.8. Ahşap Traverslerde Karşılaşılan Hata Sebepleri

Ahşap traversler kullanımı sırasında çeşitli etkenlere maruz kalırlar. Bu etkenler doğa ve insan kaynaklı olmakla beraber traversin montajı sırasında da meydana gelen etkenlerle beraber hata ve kusurlarda oluşabilmektedir. Bu hatalarda en büyük payı mantar kaynaklı çürümeler oluştururken, yarıma, böcek ray kesmesi gibi etkenlerden diğer ahşap travers hatalarıdır. Grafik 2’de ahşap traverslerde meydana gelen hatalarda parametreleri dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 11. Ahşap travers hataları (A. S. Kumar & Muthukannan, 2019)

5. Tartışma ve Öneriler

Günümüzde ormanların azaldığı, ekolojik dengenin bozulduğu, küresel ısınmanın yaşandığı dünyamızda ahşap traverslerin tercih edilip, demiryollarında yoğunlukla kullanılması doğru bir uygulama olarak kabul edilemez. 400 km'lik konvansiyonel bir demiryolu hattı düşündüğümüzde ve bu hatta her 60 cm'de bir ahşap travers kullanıldığını varsayarsak, düşünülen bu hatta kullanılacak ahşap traversler için ciddi oranda ağaç kesiminin yapılması gerekir. Dolayısıyla bu durum, sürdürülebilir bir çevre ve ekolojik denge için doğru bir davranış sayılamaz.

Zamanla ahşap traverslerde çeşitli hasarlar meydana gelmektedir. Bu hasarlar gerek kullanımdan gerekse de doğal etkenlerden kaynaklanmaktadır. Çelik seletlerin zamanla travers içine gömülmesi, bağlantı deliklerinin genişlemesi ve uzunlamasına çatlak oluşumu, çürüme ve bağlantı elemanlarından kaynaklanan pas suyu vb. durumlar ahşap traverslerde görülen hasarların en büyük nedenleri arasındadır. Ahşap traversin bunun gibi birçok olumsuz özelliğinden dolayı geçmişteki popülerliğini, günümüz şartlarına daha iyi yanıt verebilen bazı travers türlerine bırakmıştır. Dolayısıyla demiryolunun doğuşundan beri uzun bir zaman en çok tercih edilen travers türü olan ahşap traversin kullanım alanı giderek daralmıştır.

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle beraber çevreci, az maliyetli, daha mukavemetli, uzun ömürlü vb. daha fazla olumlu özelliğe sahip traverslere olan talep artmaktadır. Beton, plastik ve kompozit traversler bu talepleri genellikle karşılayabilmektedir. Bu nedenle ahşap travers kullanımı birçok olumsuz özelliğinden ve teknolojik olmamasından dolayı giderek azalmaktadır.

Tüm bu durumlara rağmen, ahşap traversin diğer traverslerde olmayan bazı olumlu özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı ahşap traversin kısa mesafelerde ve bazı özel kullanım alanlarında (köprü, tünel, makas vb.) kullanılması, göreceli olarak daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu gibi bazı özel yapı ve bölgelerde ahşap travers kullanılmasından kaçınılmamalıdır.

6. Sonuç

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak birçok alanda olduğu gibi raylı sistemler alanında da birtakım yenilik ve gelişmeler olmuştur. Raylı sistemlerdeki bu gelişme demiryolu altyapısı, demiryolu üstyapısı ve demiryolunun tüm araçlarını olumlu etkilemiştir. Demiryolu üstyapısında bu durumdan etkilenen elemanların başında travers gelmektedir. Birtakım yenilik ve gelişmelerin sonucu olarak geçmişte tüm dünyadaki demiryolu hatlarında ahşap traversler kullanılırken, günümüzde demiryolu hatlarının çoğunda beton travers ve beton hat kullanılmaktadır. Dolayısıyla ahşap travers kullanımı giderek daralmıştır.

Endüstride olduğu gibi raylı sistemlerde de kullanılan ekipman ve malzemelerin uzun ömürlü olması istenir. Raylı sistemlerde malzeme ve ekipmanın uzun ömürlü olması için bazı teknik uygulamalar geliştirilmiştir. Bu uygulamalardan bazıları, kullanım alanı daralan ahşap traversin en büyük sorunu olan çatlama riskine karşı geliştirilmiştir. Ahşap traversin çatlama riskine karşı geliştirilen yöntemler, üretilen ahşap traverslerin çoğuna uygulanmaktadır.

Sonuç olarak, kullanıma alınmadan önce ahşap traverse uygulanan bazı yöntemler vardır. Bu yöntemler ahşap traversin daha mukavemetli ve uzun ömürlü olmasını, çatlama riski ve diğer bazı olumsuzluklarının minimuma indirilmesini sağlamaktadır. Bu sayede ahşap travers, günümüz koşullarındaki demiryollarında uygulanan yüksek hızlara ve ağır dingil yüklerine karşı daha dayanıklı hale gelmektedir. Ayrıca ahşap traversin servise hazırlanmasında uygulanan hali, herhangi bir işlem görmeyen ham haline göre güvenlik ve ömür bakımından çok daha dayanımlı ve üstün bir durumdur. Dolayısıyla imal edilecek ahşap traverslerin servise alınmadan önce bu çalışmada değinilen yöntemlerin uygulanması daha iyi sonuçlar verecektir.

Kaynakça

- Akcaer, M. Z. (2014). *Demiryolu Ray-Travers Bağlantı Sistemlerinin Ve Uygulanan Testlerin İncelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Arlı, V. (2015). *Demiryolu Mühendisliği (genişletilmiş 2. baskı)*. İstanbul: Birsen Yayınevi.
- Bonnett, C. F. (2005). *Practical railway engineering*: Imperial College Press.
- Bonnett, C. F. (2013). *Raylı sistemlerin temelleri*: Nobel Akademik Yayıncılık.
- Chandra, S. (2007). *Railway engineering*: Oxford University Press.
- Esveld, C., & Esveld, C. (2001). *Modern railway track* (Vol. 385): MRT-productions Zaltbommel.
- Ferdous, W., Manalo, A., Van Erp, G., Aravinthan, T., Kaewunruen, S., & Remennikov, A. (2015). Composite railway sleepers—Recent developments, challenges and future prospects. *Composite Structures*, 134, 158-168.
- Indraratna, B., Rujikiatkamjorn, C., & Salim, W. (2023). *Advanced rail geotechnology—ballasted track*: CRC press.
- Kilic, O., & Çerçioğlu, H. (2016). Application of compromise multiple criteria decision making methods for evaluation of TCDD's railway lines projects. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31(1).
- Kumar, A. S., & Muthukannan, M. (2019). An Examination on Performance of Railway Sleepers. *International Journal of recent Technology and Engineering*, 8(4S2), 37-44.
- Kumar, D. K., & Sambasivarao, K. (2014). Static and dynamic analysis of railway track sleeper. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2(6), 662-671.
- Liang, Z., Lan, H., Yu, H., Lin, Z., Dai, B., & Huang, Y. (2021). *Optimization of train combination strategy in heavy-haul railway technical station*. Paper presented at the International Conference on Electrical and Information Technologies for Rail Transportation.
- Martin, A. (2017). *Night Trains: The Rise and Fall of the Sleeper*: Profile Books.
- Profillidis, V. (2016). *Railway management and engineering*: Routledge.
- Saxena, S., & Arora, S. (2004). A text book of railway engineering. *For Engineering Students*, 7th Edition, ". Dhanpat Rai Publications (p) Ltd, New Delhi.
- YAZICI, O. (2020). Yeni Nesil Çevreci Kompozit Traversler. *Demiryolu Mühendisliği*(12), 13-21.
- Yi, S. (2017). *Principles of railway location and design*: Academic Press.

CO₂ ATMOSFERİ ALTINDA METANCA ZENGİN SENTEZ GAZI ÜRETİMİ İÇİN İKİ AŞAMALI BİYOKÜTLE GAZLAŞTIRMASININ ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF TWO-STAGE BIOMASS GASIFICATION FOR METHANE-RICH SYNGAS PRODUCTION UNDER THE CO₂ ATMOSPHERE

Ebubekir Sıddık AYDIN¹

¹*Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8704-4502>*

ÖZET

Genel olarak ısı ve elektrik üretiminde kullanılan ve doğalgaz olarak da bilinen metan (CH₄) gazı birçok kimyasalın (metanol, asetik asit, hidrojen vb.) üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, biyokütleden CH₄ üretimi hem enerji üretimi hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından oldukça önemlidir. Bu çalışma, sabit yataklı bir reaktörde mobilya atıklarından metanca zengin sentez gazını üretmek için iki kademeli termokimyasal dönüşüm yöntemi önermektedir. İlk aşamada 350°C azot (N₂) atmosferinde odun peletlerinin pirolizi gerçekleştirilmiş ve akabinde 500-900°C arasında karbondioksit ortamında (CO₂) gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemde N₂ ve CO₂ akış debisi 150 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sentez gazı ölçümleri neticesinde, termokimyasal yöntemler olan piroliz ve gazlaştırmanın sentez gaz içeriğine etkisi ortaya koyulmuştur. 350°C azot ortamında yürütülen piroliz sonucu CH₄ içeriği %8 olarak ölçülmüştür. Piroliz işleminin devamında, reaktör sıcaklığının artırılmış ve atmosfer değişimi yapılmıştır. Yürütülen bu çalışmalarda, 500°C CO₂ atmosferinde elde edilen CH₄ içeriği %23,79 olurken, 700°C de CH₄ içeriği %45,66 değerine ulaşmıştır. Gazlaştırma sıcaklığının 900°C'ye sabitlendiği denemede CH₄ gaz oranı sentez gaz içeriğinde önemli ölçüde azalarak %8,96 civarında ölçülmüştür. Bu noktada, CO₂'in karbon (çar) ile vermiş olduğu reaksiyon önemli rol oynamış ve sentez gaz ürünü olan karbonmonoksit (CO) oranı %63,47 olarak ölçülmüştür. Elde edilen bulgular neticesinde, biyokütleden CH₄ eldesinde sıcaklığın önemli bir rol oynadığı ve maksimum CH₄ oranına 700°C ulaşıldığı ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Sentez gazı, Metan, Piroliz, Gazlaştırma.

ABSTRACT

Methane (CH₄) gas, also known as natural gas and commonly used for heat and electricity production, is used as a raw material in the production of many chemicals (methanol, acetic acid, hydrogen, etc.). In addition, CH₄ production from biomass is very important for both energy production and environmental sustainability. This study proposes a two-stage thermochemical conversion process to produce methane-rich synthesis gas from furniture waste in a fixed bed reactor. In the first stage, wood pellets were pyrolyzed in a nitrogen (N₂) atmosphere at 350°C and then gasified in a carbon dioxide (CO₂) environment between 500-900°C. In both methods, the N₂ and CO₂ flow rates were set at 150 mL/min. As a result of the synthesis gas measurements obtained, the effect of the thermochemical methods, pyrolysis and gasification, on the synthesis gas content was revealed. As a result of the pyrolysis carried out in a nitrogen environment at 350°C, the CH₄ content was measured to be 8%. During the continuation of the pyrolysis process, the reactor temperature was increased and the atmosphere was changed. In these studies, the CH₄ content obtained in a 500°C CO₂ atmosphere was 23.79%, while the CH₄ content at 700°C reached 45.66%. In the experiment where the gasification temperature was fixed at 900°C, the CH₄ gas ratio in the syngas content decreased significantly and was measured at around 8.96%. At this point, the reaction of CO₂ with carbon (char) played an important role, and the ratio of carbon monoxide (CO), which is the synthesis gas product, was measured as 63.47%. The results showed that temperature played an important role in the production of CH₄ from biomass and the maximum CH₄ rate was reached at 700°C.

Keywords: Biomass, Synthesis gas, Methane, Pyrolysis, Gasification.

INTRODUCTION

Alternative energy production methods are becoming more and more popular due to the growing demand for sustainable energy supplies and the growing requirement for energy (Aydin, 2018). In this instance, producing methane gas from biomass sources is a significant energy source. Natural gas is mostly composed of methane gas (CH_4), which is utilized in many households, commercial, and power generation applications. Because methane burns with less carbon dioxide (CO_2) released into the atmosphere than fossil fuels, it is a greener energy source (Sui, 2020; Cheng, 2011). Methane is also a good substitute for other energy-producing materials because of its high energy content. Methane gas can be produced by anaerobic digestion and thermochemical methods such as pyrolysis and gasification. Thermochemical method is superior to anaerobic digestion in terms of high operating temperature, product diversity, high energy efficiency, and applicability to different types of biomass. Synthetic gas (SG) production from biomass stands out as an attractive option that enables the sustainable production of CH_4 gas as a clean biomass conversion technology. This production process includes biomass gasification, gas cleaning and conditioning, methanation and fuel conditioning steps. However, the choice of gasification technology among these stages is of great importance. In a typical gasification process, the methane content is between 2% and 4% (Megaritis, 1998; Bayarsaikhan, 2006). In these gasifiers, biomass is converted into volatiles and char, and then in the presence of volatiles, the char is gasified with steam or oxygen agents. Here, the volatile-char interaction appears as a factor that reduces the char gasification rate. To eliminate this drawback, if the isolation of pyrolysis from gasification can be achieved, the possibility of direct contact between the char and volatiles can be reduced (Chen, 2015; Gomez-Barea, 2013). Thus, this system change not only increases the gasification rate but also produces volatile tar and CH_4 -rich synthesis gas. Considering the above-prioritized rationales, the main aim of this study is to produce CH_4 -rich synthesis gas by combining biomass pyrolysis and gasification in a fixed-bed reactor. The experiments are carried out in nitrogen and carbon dioxide environments by changing the main parameters such as pyrolysis and gasification temperatures, and retention of biomass in the reactor. As a result of the study, experimental conditions for the production of methane-rich synthesis gas were revealed.

MATERIALS AND METHODS

Experimental set-up

A fixed bed reactor (Protherm tube furnace, PTF 12/20/250), tar collection system, and gas analyzer make up the experimental setup. To determine the amounts of CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , and O_2 in the sample gases, a portable infrared synthesis gas analyzer (Wuhan Cubic Synthesis Gas Analyzer Gas Board 3100P) was utilized. Figure 1 displays the schematic of the fixed bed reactor.

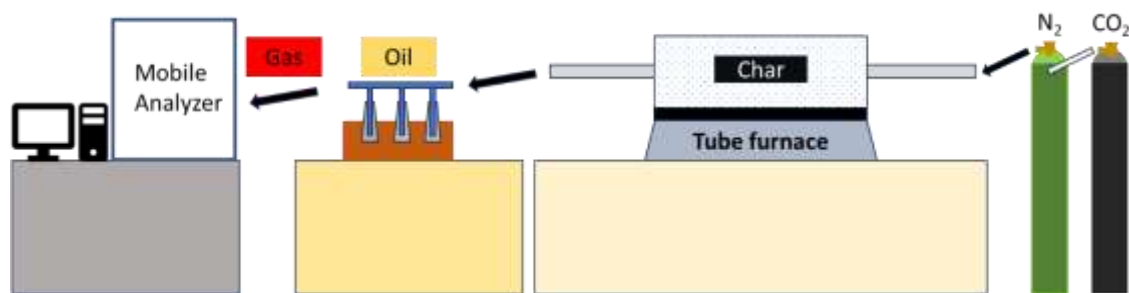


Fig.1. Experimental setup of thermochemical conversion of biomass.

Materials

The wood pellets used in this study were obtained from a local supplier in Ankara, Turkey. Wood pellets were pulverized and passed through a 90-mesh sieve to be used. Nitrogen and carbon dioxide gases were used for pyrolysis and gasification experiments, respectively.

Experimental procedure

A two-stage procedure was applied in the study. First, the biomass was pyrolyzed at 350 °C and in a nitrogen environment (N₂ flow rate: 150mL/min) for 4 hours, and char was obtained by removing the volatiles from the system as tar and gas. In the second stage, carbon dioxide was selected as the gasification medium and the flow rate was set as 150 mL/min. At this stage, the gasification temperature was set as 500, 700, and 900 °C, respectively, and the content of the gas obtained from the reactor was measured instantly for 1 hour.

RESULTS AND DISCUSSIONS

As a result of the experiments carried out within the scope of the study, measurements of the gas composition produced at 500, 700, and 900 °C were taken. The obtained synthesis gas content values are shown in Figures 2, 3, and 4, respectively.

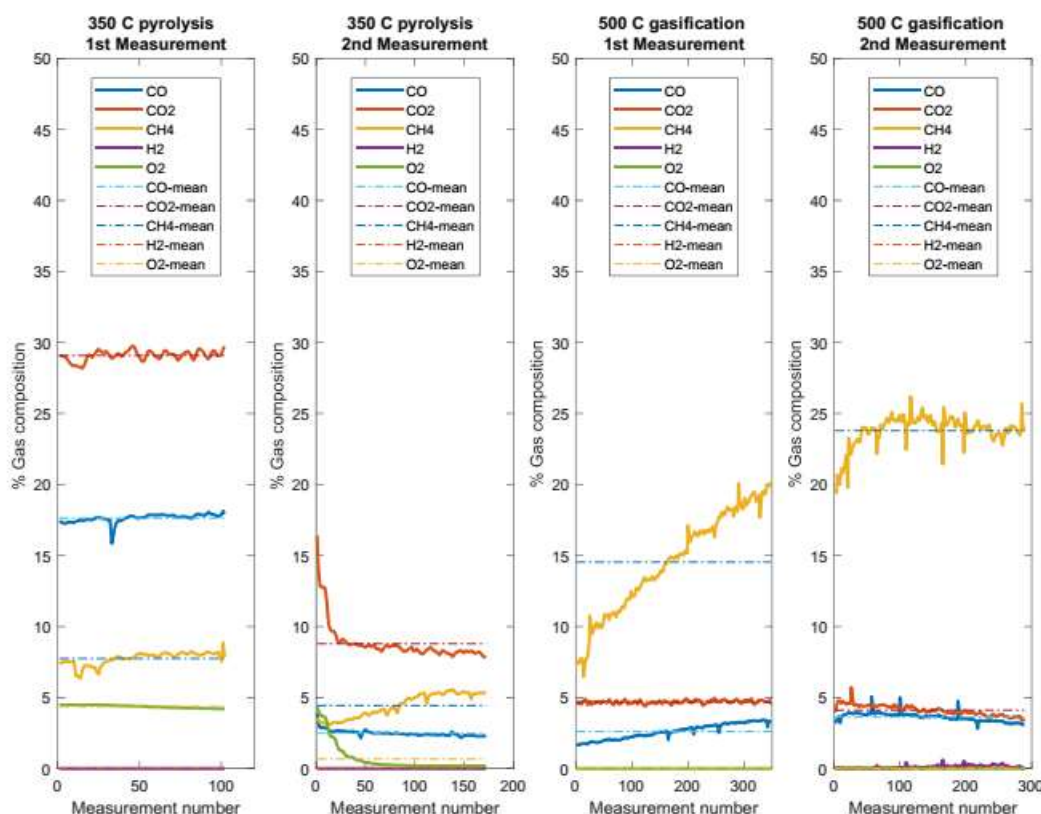


Fig. 2. Synthesis gas measurements obtained at 500 °C.

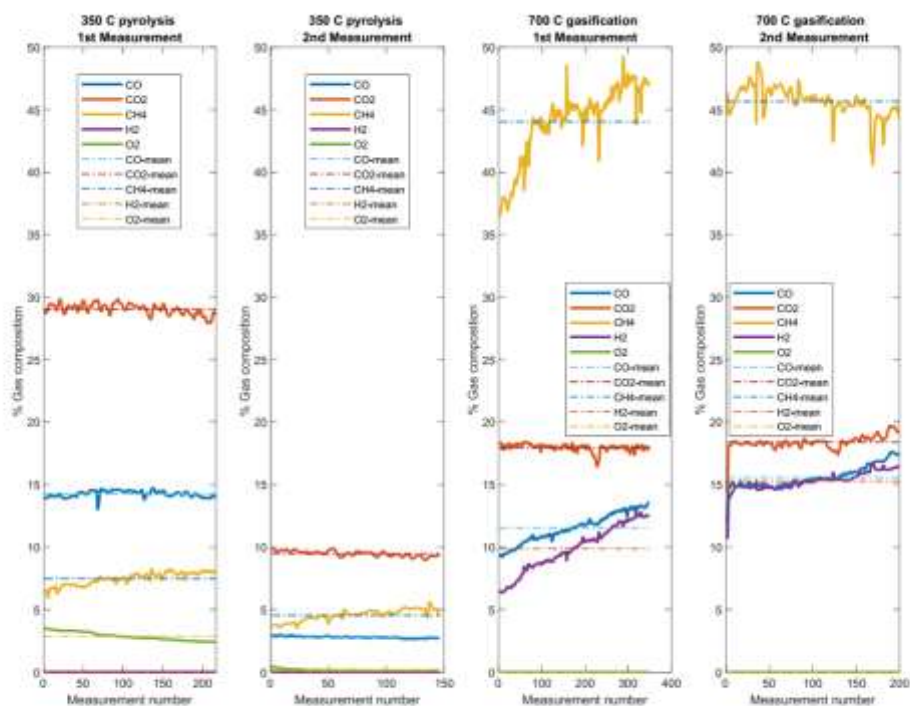


Fig. 3. Synthesis gas measurements obtained at 700 °C.

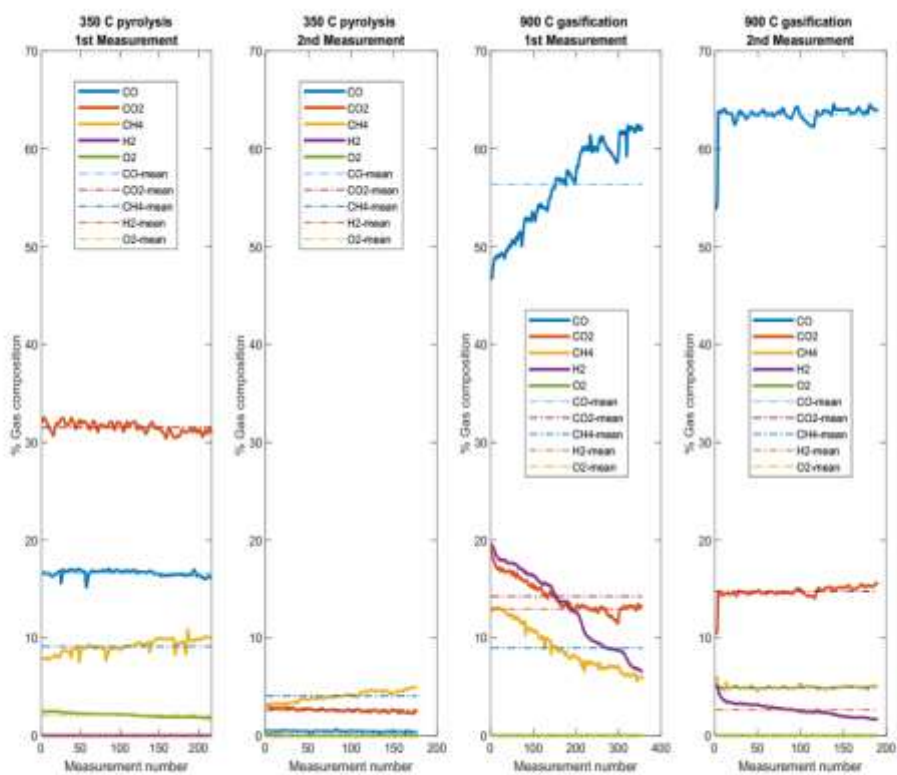


Fig. 4. Synthesis gas measurements obtained at 900 °C.

As a result of the synthesis gas measurements, the effect of thermochemical methods, pyrolysis, and gasification, on the synthesis gas content was revealed. As a result of pyrolysis experiments carried out at 350°C in a nitrogen environment, it was measured that the CH₄ content was around 8% in the first half hour of measurements. A decrease in the CH₄ content was observed as the amount of biomass put into the reactor decreased during the pyrolysis process. When the pyrolysis part of the experiments was completed, the reactor temperature was increased and the atmosphere was changed. In these studies, the CH₄ content obtained in a 500°C CO₂ atmosphere was 23.79%, while the CH₄ content at 700°C reached 45.66%. In the experiment where the gasification temperature was fixed at 900°C, the ratio of CH₄ gas in the synthesis gas content decreased significantly. It was measured around 8.96% in the first and 4.93% in the second measurements. At this point, the reaction of CO₂ with carbon (char) (Boudouard reaction) played an important role, and the ratio of carbon monoxide (CO), which is the synthesis gas product, was measured as 63.47%. The results showed that temperature played an important role in biomass's CH₄ production, and the maximum CH₄ rate was reached at 700°C. The average values of the obtained gas composition are shown in Table 1, respectively.

Table 1. Synthesis gas contents obtained as a result of pyrolysis and gasification

Syngas	Pyro@350C_1	Pyro@350C_2	Gasif@500C_1	Gasif@500C_2
CO (%)	17.64	2.48	2.60	3.61
CO ₂ (%)	29.09	8.79	4.69	4.11
CH ₄ (%)	7.75	4.44	14.54	23.79
H ₂ (%)	0.00	0.00	0.00	0.11
O ₂ (%)	4.37	0.66	0.00	0.00
LHV (MJ/Nm ³)	5.01	1.91	5.55	9.01
Syngas	Pyro@350C_1	Pyro@350C_2	Gasif@700C_1	Gasif@700C_2
CO (%)	14.25	2.79	11.54	15.60
CO ₂ (%)	29.04	9.47	17.96	18.40
CH ₄ (%)	7.47	4.54	44.04	45.66
H ₂ (%)	0.00	0.00	9.87	15.28
O ₂ (%)	2.86	0.15	0.00	0.00
LHV (MJ/Nm ³)	4.49	1.98	18.33	20.01
Syngas	Pyro@350C_1	Pyro@350C_2	Gasif@900C_1	Gasif@900C_2
CO (%)	16.61	0.43	56.32	63.47
CO ₂ (%)	31.52	2.59	14.23	14.73
CH ₄ (%)	9.12	4.03	8.96	4.93
H ₂ (%)	0.00	0.00	12.94	2.64
O ₂ (%)	2.11	0.01	0.00	0.00
LHV (MJ/Nm ³)	5.37	1.50	11.74	10.09

CONCLUSIONS

As a result of the synthesis gas measurements, the effects of thermochemical methods, pyrolysis, and gasification on the synthesis gas content were revealed. The production of methane-rich synthesis gas has been systematically encouraged by reducing the interaction between volatile matter and two-stage thermochemical methods. The results showed that the temperature increased methane production up to 700 °C, and decreased rapidly at 900 °C. At this point, the calorific value of the produced gas reached its maximum point at 700 °C and its value was measured as 20.01 MJ/Nm³. In light of the findings, it has been observed that the experimental study proposed for the two-stage methane-rich synthesis gas production from biomass and the production of high calorific value energy has been successful.

REFERENCES

Aydin, E. S., Yucel, O., & Sadikoglu, H. (2019). Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(32), 17389-17396.

Bayarsaikhan, B., Sonoyama, N., Hosokai, S., Shimada, T., Hayashi, J. I., Li, C. Z., & Chiba, T. (2006). Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal. *Fuel*, 85(3), 340-349.

Chen, Z. H., Lai, D. G., Bai, L. Q., Tian, Y., Gao, S. Q., Xu, G. W., & Tsutsumi, A. (2015). Methane-rich syngas production in an integrated fluidized bed by coupling pyrolysis and gasification of low-rank coal. *Fuel Processing Technology*, 140, 88-95.

Cheng, Y. P., Wang, L., & Zhang, X. L. (2011). Environmental impact of coal mine methane emissions and responding strategies in China. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(1), 157-166.

Gómez-Barea, A., Ollero, P., & Leckner, B. (2013). Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers. *Fuel*, 103, 42-52.

Megaritis, A., Messenböck, R. C., Collot, A. G., Zhuo, Y., Dugwell, D. R., & Kandiyoti, R. (1998). Internal consistency of coal gasification reactivities determined in bench-scale reactors: effect of pyrolysis conditions on char reactivities under high-pressure CO₂. *Fuel*, 77(13), 1411-1420.

Sui, J., Chen, Z., Wang, C., Wang, Y., Liu, J., & Li, W. (2020). Efficient hydrogen production from solar energy and fossil fuel via water-electrolysis and methane-steam-reforming hybridization. *Applied Energy*, 276, 115409.

ÇEŞİTLİ BİTKİ KAYNAKLARINDAN BİYOKÖMÜR ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖRDE UYGULAMALARI

PRODUCTION OF BIOCHAR AND APPLICATIONS FOR SUPERCAPACITORS FROM VARIOUS PLANT SOURCES

Prof. Dr. Ayten Ateş

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ORCID ID: 0000-0002-0806-4549

ÖZET

Biyokütle, termokimyasal işlemlerle biyoyakıtlara ve biyoürünlere dönüştürülebilir. Biyokömür biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün ana ürünlerinden biridir. Biyokömürün verimli kullanımı, biyokütle dönüşüm teknolojilerinin ekonomik uygulanabilirliğini ve çevresel sürdürülebilirliğini geliştirmek için kritik öneme sahiptir. Biyokömürün hem tarımsal hem de çevresel uygulamalarda kullanımı kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır. Bununla beraber, biyokömürlerin enerji depolama malzemeleri ve katalitik uygulamalar için kullanımı da son zamanlarda çalışılan en önemli çalışmalar arasındadır. Bu nedenle, bu çalışmada, süperkapasitörlerde biyokömür kullanımlarında, istenilen özelliklerin hangi koşullar altında biyokömürlerin üretimi ile sağlanacağı ve malzeme karakteristiklerinin nasıl olacağı ile ilişkili son gelişmelerin sunulması amaçlanmaktadır. Diğer karbon malzemeleriyle karşılaştırıldığında biyokömür malzemeleri, enerji depolamada verimli, düşük maliyetli, aktif malzemeler olarak özel ilgi çekmektedir. Biyokömürün spesifik yüzey alanı (SSA), gözenek yapısı, yüzey kimyasal modifikasyonu ve iletkenlik gibi özellikleri elektrokimyasal performansını etkileyen en önemli faktörlerdir. Mezogözenekli ve hiyerarşik gözenek yapıları biyokömür örnekleri süperkapasitörlerde yüksek kapasitansa sahip olmakta olup, malzemenin bu yapısı kimyasal ve fiziksel aktivasyonlarla sağlanabilmektedir. Biyokömür malzemelerinin iletkenliği ise, piroliz esnasında veya piroliz sonrasında biyokömür yapısına çeşitli heteroatomların (S, N gibi) ve metal oksitlerin eklenmesiyle artırılmaktadır. Gerek heteroatom gerekse metal oksitlerin yapıya yüklenme yöntemleri ve piroliz işletim koşulları üretilen biyokömürün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde ve süperkapasitörlerde kapasitans değerlerinde önemli etkiye sahip olabilmektedir. En yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik biyokömürün kimyasal- fiziksel aktivasyonun eş anlı kullanıldığı aktivasyon yöntemi ile sağlanmakta olup, yüzey alanı 1500- 2500 m²/g arasında değişmektedir. Biyokömür iletkenliğinde ise, sülfür ve azot bileşiminin optimum bir değerinde yüksek kapasitans sağlayabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, biyokömür, süperkapasitör

ABSTRACT

Biomass can be converted into biofuels and bioproducts through thermochemical processes, with biochar being one of the most important products of the thermochemical conversion of biomass. The efficient use of biochar is crucial for improving the economic feasibility and environmental sustainability of biomass conversion technologies. The use of biochar in both agriculture and environmental protection has been extensively studied. In addition, the use of biochar as an energy storage material and for catalytic applications has recently become the focus of research. Therefore, this study will present the latest developments related to the production of biochar and the properties of the material, with a focus on its use in supercapacitors. The aim is to investigate the conditions under which the desired properties of biochar can be achieved for supercapacitor applications. Compared to other carbon materials, biochar materials are of particular interest as efficient, cost-effective and active materials for energy storage. Key factors influencing the electrochemical performance of biochar include specific surface area (SSA), pore structure, chemical surface modification and conductivity. Mesoporous and hierarchically porous biochar samples exhibit high capacitance in supercapacitors, and the structure of the material can be achieved by chemical and physical activations. The conductivity of

biocarbon materials can be increased by adding various heteroatoms (such as S, N) and metal oxides to the biocarbon structure during or after pyrolysis. The methods of introducing heteroatoms and metal oxides into the structure and the operating conditions of pyrolysis can significantly affect the physical and chemical properties of the biochar produced and the capacitance values in supercapacitors. The highest surface area and porosity of biochar is achieved by simultaneous chemical and physical activation processes, with a surface area between 1500 and 2500 m²/g. As far as the conductivity of biochar is concerned, an optimal composition of sulfur and nitrogen can provide a high capacity.

Keywords: Biomass, biochar, supercapacitor

GİRİŞ

Artan nüfus, enerji talebi ve kömür, gaz, petrol gibi yenilenemeyen doğal enerji kaynaklarının tükenmesi, dünyanın enerji güvenliğini tehdit etmektedir [1]. Enerjiyle ilgili bu sorunlara çözüm bulmak için ucuz ve çevresel sorunlara neden olmayacak yöntemler veya hammaddeler geliştirmek çok önemlidir. Bu bağlamda enerji depolama ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan dönüştürme, enerji ihtiyacını çözmek için doğru alternatif olabilir [2,3]. Enerji depolaması için, lignoselülozik biyoküteller gibi bol miktarda bulunan yenilenebilir kaynaklardan ve doğal kaynaklardan sentezlenecek düşük maliyetli malzemelerin geliştirilmesi söz konusudur [4].

Sürdürülebilir enerji üretimi, enerji üretimi için verimli enerji depolama ekipmanı gerektirir[5]. Bu depolama ekipmanları arasında lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Kısa ömür, düşük güç yoğunluğu ve yüksek maliyet lityum iyon pillerinin dezavantajıdır [6]. Bu nedenle daha iyi enerji depolama performansına sahip bir cihazın geliştirilmesi gerekmektedir. Süper kapasitörler, hızlı şarj/deşarj oranları, yüksek güç yoğunluğu ve iyi çevrim kararlılığı nedeniyle gelecek için umut verici bir enerji depolama cihazı olarak öne çıkmaktadır [7]. Ancak enerji yoğunluklarının düşük olması nedeniyle enerji depolamada yaygın olarak kullanılmamaktadırlar. Bu nedenle, araştırmacılar, enerji uygulamalarında umut verici performans elde etmek için bu tür enerji depolama malzemeleri geliştirmeye çalışmaktadırlar[8]. Süperkapasitörün performansını değerlendirmek için elektrotlara ve elektrolite ilişkin temel unsurlar dikkate alınır [9]. Elektrotların kapasitif performansı son derece önemli olup, kararlı, uzun ömürlü ve elektriği ileten elektrot malzemesi yardımıyla artırılabilir. Elektrot malzemelerinin imalatında yüzey ıslanabilirliği ile birlikte bu özellikler birinci derecede önemlidir [10]. Biyokütleden elde edilen karbon malzemeler, yüksek yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, elektriksel iletkenlik, fonksiyonel gruplar, metal iyonları ve minerallerin bulunabilirliği, elektrokimyasal aktiviteye karşı kararlı yapısı ve iyon hareketliliği ve onların morfolojisi gibi fizikokimyasal özelliklerinden dolayı süperkapasitörler için uygun malzemeler olarak değerlendirilmiştir [11,12].

Lignoselülozik biyokütle kimyasal olarak stabil, ayarlanabilir gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanlı karbonlu malzeme sağlar. Bu özelliklerinden dolayı lignoselülozik biyokütle, yüksek elektrik iletkenliği uygulaması açısından diğer materyallere göre avantajlıdır [13]. Biyokütleden üretilen karbon malzemeler çevre dostu olmaları, doğal bollukları ve enerji depolama ve dönüşüm uygulamalarında özel gözenekli özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir [14]. Biochar (BC) bazlı malzemeler, süper kapasitörler [15], elektro-katalizörler [16] ve lityum iyon piller için elektrotların yapımı da dahil olmak üzere enerji depolama ve dönüşümünde hayati bir role sahiptir. Esas olarak yenilenemeyen kaynaklardan elde edilen geleneksel karbon malzemeleri, zorlu üretim koşulları ve sentez yöntemi gerektirir [17]. Bu nedenle, karbon bazlı malzeme üretmeye yönelik çevre dostu yöntemlerin benimsenmesi için, olumlu beklentiler için sürdürülebilir bir hammadde kaynağının benimsenmesi gerekmektedir. BC bazlı malzeme üretmek için umut verici hammadde, doğal olarak ağırlıkça %45 ila 50 oranında karbon içeren bir potansiyel içeriğe sahip biyokütle olabilir [18]. Lignoselülozik biyokütle, selüloz (ağırlıkça %40-50), hemiselülozlar (ağırlıkça %15-30) ve ligninden (ağırlıkça %15-30) oluşur [19]. Biyokütlenin bileşimi, içeriğinin 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bozunmasını gösterir. Bu özellik biyoküttele lignin, selüloz ve hemiselülozun varlığından kaynaklanmaktadır. Bu biyokütle kolaylıkla ayrıştırılabilir.

Düşük sıcaklıkta biyokütlenin pirolizi ile BC, biyo-yağ ve yoğunlaşamayan gazlar üretilir. Bununla birlikte, BC malzemeleri, zayıf gözenek özellikleri ve daha düşük yüzey alanı nedeniyle zayıf kapasite

ve daha düşük spesifik kapasitans gösterir. Piroliz öncesi ve sonrası modifikasyonlar ile üretilen BC malzemeleri, elektrokimyasal uygulamaların umut verici sonuçlarını göstermektedir. Daha yüksek bir piroliz sıcaklığı ve modifiye BC, doğru gözenek özelliklerini ve elektrokimyasal uygulamaları sunabilir [20]. BC bazlı malzemelerdeki yetersiz gözenek yapısı ve zayıf boyut dağılımı, süperkapasitörlerin performansını büyük ölçüde etkiler. Bu yeşil pirolize biyokütle malzemeleri, elektrik iletkenliklerini düşüren amorf bir yapı sergiler ve süper kapasitörlerin performansını da etkiler. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak karboksil, karbonil ve hidroksil gibi yüzey fonksiyonelliklerinde önemli kayıplarla aromatik karbon içerikleri artar [21]. Yüksek gözeneklilik, fonksiyonel gruplar, üstün stabilite, geniş yüzey alanı, metal katyon ve minerallerin bulunabilirliği ve yüksek katyon değişim kapasitesi gibi fizikokimyasal özelliklere sahip olan BC, enerji ve çevre uygulamaları için umut verici bir aday olabilir [12]. Bu fizikokimyasal özellikler gerekli elektrokimyasal uygulamalara göre değiştirilebilir. Bu nedenle, BC'nin yapısını uyarlamak için, süperkapasitörler için mükemmel bir enerji depolama malzemesi elde etmek amacıyla farklı yüzey modifikasyon yöntemleriyle yüzey modifikasyonları ve aktivasyon işlemleri uygulanmalıdır.

Daha önce farklı modifikasyonlar ayrı ayrı incelenmiştir. Mastagar ve ark. [22] biyokütleden türetilen azot katkılı gözenekli karbonu ve bunun katalizör ve elektrokimyasal enerji depolama gibi çeşitli uygulamalarını inceledi. Sajjadi ve ark. [23,24] BC'nin çevre ve enerji sektörleri için fiziksel etkisini ve kimyasal aktivasyonunu inceleyen bir çalışma yaptı. Wei-Hao Huang ve diğerleri. [25] BC modifikasyonlarına yönelik araştırma çalışmalarını, özellikle fiziksel ve kimyasal aktivasyona dayalı son uygulamalara yönelik olarak güncelledi. Shen ve diğerleri. [26] mekano-kimyasal dönüşüm bağlamında karbon malzemelerine değer katmak amacıyla kullanılan güncellenmiş mekanizmaları çalıştı. Gaudino ve ark. [27] biyokütleyi değerlendirmek için sono-kimyasal ve mekano-kimyasal yüzey modifikasyon tekniklerini inceledi. Bununla birlikte, süperkapasitör uygulamalarında mükemmel performansı elde etmek için istenen yüzey özelliklerine sahip, yüzeyi değiştirilmiş BC bazlı malzeme üretmek için yüzey modifikasyon tekniklerini tartışan bir inceleme bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı piroliz, yüzey modifikasyonu ve enerji depolamak için süper kapasitörlerin uygulanması yoluyla BC üretimine ilişkin son teknolojiye sahip bir inceleme sağlamaktır.

Bu çalışmada, biyokütlenin pirolizi yoluyla BC üretimi ve yüzey modifikasyonu tartışılmaktadır. BC'yi aktive etmek için yüzey modifikasyon teknikleri (fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon ve fizikokimyasal aktivasyon), metal yükleme, heteroatomlar yükleme, sono-kimyasal ve mekanik kimyasal modifikasyonların detayları incelenmiştir. Modifiye BC bazlı malzemelerin süperkapasitör uygulamalarında uygulanması kısaca sunulmaktadır.

BIYOKÖMÜR ÜRETMEK İÇİN BIYOKÜTLE PİROLİZİ

Piroliz, sınırlı oksijen atmosferinde veya inert bir ortamda biyokütleyi farklı ürünlere ayırtmak için kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biridir. Piroliz, yoğunlaşmayan gazlar, katı kömür ve sıvı ürünler üretmek için belirli bir zaman aralığında 300–650 °C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilir [28]. BC, bol olarak bulunabilen biyokütle hammaddelerinden değerli ürünler olarak sıvı ve gazla birlikte farklı termal tekniklerle üretilen katı karbonlu bir malzemedir. Piroliz yoluyla BC üretimi sırasında biyokütle bir dizi karmaşık reaksiyona uğrar. Biyokütleden türetilen BC'nin morfolojisini, gözenekliliğini ve işlevselliğini yeniden yapılandırmak için bu reaksiyonları anlamak çok önemlidir [29]. Pirolizde polimerizasyon derecesi, pirolizin reaksiyon mekanizmasında önemli bir faktördür [30]. Bu reaksiyonlar, kullanılan biyokütlenin lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi temel bileşenlerinden etkilenir. Piroliz sırasında bu bileşenler, gözenekli karbonlu malzemeyi üretmek üzere parçalanmak üzere farklı sıcaklık bölgelerinde ayrışır. Piroliz prosesi biyokütlenin dönüşümü ve parçalanması için birbirini takip eden aşamalara sahiptir. İlk işlem, yaklaşık 100–150 °C sıcaklıkta gerçekleşen adsorbe edilen nemin uzaklaştırılması ve 150–260 °C arasında meydana gelen hemiselülözün bozunmasıdır. Daha sonra selülozik ayrışma aralığı 240–350 °C arasındadır ve son olarak lignin durumunda ayrışma yaklaşık 280–500 °C'de gerçekleşir [28]. Böylece, piroliz işlemi sırasında, karbon monoksit, karbon dioksit ve metandan oluşan uçucu maddelerin giderilmesi, BC olarak adlandırılan büyük ölçüde katı karbon olan siyah katının üretilmesi için gerçekleşir. Biyokütle karmaşık fiziksel ve kimyasal özelliklere ve yapıya sahip olduğundan, üretilen karbonlu malzeme zayıf yüzey yapısına sahiptir. Ancak bu karbon malzemeler piller, kapasitörler, toprak ve çevre iyileştirme gibi farklı uygulamalar için kullanılabilir. Sonuç olarak, elde edilen bu BC bazlı malzemeler, yüzey kimyası,

gözeneklilik, yüzey alanı ve stabilitenin kontrollü özelliklerini taşıması için aktivasyon yöntemleri ile yüzey modifikasyonunu gerektirir. Biyokütlenin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütlenin bu bileşenleri kimyasal bağlar nedeniyle bitkilere güçlü ve sağlam bir yapı sağlar [31]. Biyokütlenin pirolizi, 350–700 °C sıcaklık aralığında inert bir atmosfer altında gerçekleştirilir [32]. Isıtma hızı, sıcaklık ve kalma süresi gibi çalışma koşulları, ürünlerin dağılımını büyük ölçüde etkiler. Daha düşük bir ısıtma hızı, uzun kalma süresi ve daha düşük piroliz sıcaklığı (yavaş piroliz), kömür üretimini desteklerken, nispeten daha yüksek sıcaklık, kısa kalma süresi ve daha yüksek ısıtma hızı (hızlı piroliz), yağ verimini artırır [33]. Bununla birlikte artan sıcaklık, uçucu maddelerin krakingine yol açarak yoğunlaşabilen gazların verimini arttırabilir. Piroliz deneylerinde çalışma koşulları istenilen ürünlere göre optimize edilebilmektedir. Etkili enerji depolama uygulamaları için, biyokütleden BC üretiminde piroliz prosesi kullanılarak ve aktivasyon yoluyla BC yüzeyi modifiye edilerek kullanılmaktadır. Modifikasyon yöntemleri enerji depolamak için malzeme geliştirmede etkili bir yaklaşımdır. BC bazlı malzemeler iyi gelişmiş gözenek yapısına ve fonksiyonel gruplara sahiptir, bu nedenle gelişmiş uygulanabilirlik için istenen özellikleri elde etmek üzere hammaddenin doğru seçimi önemlidir.

BC üretimi için biyokütle hammaddeleri ucuz, bol, yenilenebilir, çeşitli ve çevre dostu olmalıdır. İstenilen yüzey ve yapısal özellikleri elde etmek için biyoküttele mümkün olan en düşük kül içeriğiyle birlikte daha yüksek sabit karbon zorunludur [34]. BC bazlı malzemelerin üretiminde kullanılacak öncüllerin seçiminde dikkate alınması gereken odunsu ve odunsu olmayan biyokütle, endüstriyel atık biyokütle ve tarımsal biyokütle atıkları gibi çok çeşitli biyokütle kaynakları mevcuttur. BC bazlı malzeme üretimi için biyokütlenin fizikokimyasal özellikleri, biyokütlenin element bileşimine, proximate analizine, parçacık boyutuna, öğütülebilirliğine ve yoğunluğuna dayanmaktadır. Lignoselülozik biyokütle esas olarak karbon, hidrojen, oksijen, azot, kalsiyum, potasyum ve az miktarda Si, P, Al, Mg ve Fe vb. içerir. Yüksek nem içeriği, düşük kütle yoğunluğu, çeşitli fizikokimyasallar gibi bazı kısıtlamalar nedeniyle özellikleri ve mevsimsel değişim nedeniyle lignoselülozik biyoküteller doğrudan enerji dönüşüm kaynağı olarak kullanılmamaktadır [35]. Biyokömür elde etmek amacıyla termokimyasal dönüşüm için biyokütlenin kimyasal bileşimini anlamak gerekir. Lignoselülozik biyokütlenin içindeki hemiselüloz, selüloz ve lignin gibi bileşenler belirli bozunma sıcaklıklarına ve bozunma hızlarına sahiptir. Hemiselülozun parçalanması selüloz ve ligninden daha erken başlar. Genellikle hemiselüloz daha düşük kömür, katran ve gaz üretir [36,37], lignin ise selüloza kıyasla daha yüksek kömür ve daha az gaz üretir. Selülozun daha yüksek yağ verimi ve daha düşük gaz ve kömür verimi ürettiği rapor edilmiştir [36,37]. Pamuk sapı daha düşük hemiselüloz (%27,98) ve lignin (%20,51) içeriğine sahiptir, bu da daha az kömür verimini desteklerken, %40,17'lik selüloz içeriği daha yüksek yağ üretimini teşvik eder [38]. Biyokütlenin hemiselüloz ve lignin içeriği kömür üretimi için kritik parametrelerdir. Daha yüksek lignin içeriğine sahip hammaddelerin, daha yüksek hemiselüloz içeriğine sahip olanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kömür verimi ürettiği rapor edilmiştir. Khan ve diğerleri. [39] sabit yataklı bir reaktörde pirinç samanı ve atık lastiğin 550 °C'de pirolizini araştırdılar. Yalnızca pirinç samanının pirolizinden elde edilen kömür verimi, düşük lignin içeriğine karşılık gelen yağ veriminden biraz daha düşüktü. Ayrıca Ma ve ark. [40] ligninden elde edilen kömürün kütle ve enerji verimi açısından hemiselülozdan elde edilen kömürden daha üstün olduğunu bildirmiştir. Ancak selülozdan elde edilen kömürün yüzey yapısı ve gözenekliliği lignine göre daha üstündür. Lignin, karmaşık yapısı nedeniyle 150-900 °C arasında değişen geniş bir sıcaklık aralığında bozunur ve daha düşük bir yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine neden olan karmaşık bir bozunma mekanizmasına sahiptir [41]. Ayrıca lignin içeriği ne kadar yüksek olursa, ligninin stabil yapısı ve korunmuş gözenek yapısından dolayı yüzey alanı ve gözenekliliğin de o kadar yüksek olduğu bulunmuştur [42,43]. Benzer şekilde, daha yüksek sabit karbon içeriğine sahip hammaddeler, daha yüksek uçucu içeriğe sahip olanlara kıyasla daha yüksek kömür verimi üretmektedir. Kül içeriği, kömürün kalitesini önemli ölçüde etkileyen, hammaddenin başka bir bileşim parametresidir. Daha düşük kül içeriğine sahip kömür, daha yüksek gözeneklilik sağlar ve daha yüksek kül içeriği, külün biyokömürün gözeneklerini tıkaması nedeniyle daha düşük bir yüzey alanına neden olur ve bu da süperkapasitör uygulamalarındaki performansını kısıtlar [44]. BC'nin fiziko-kimyasal ve elektriksel özelliklerini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar arasında reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve hammaddenin doğası ana faktörler olarak yer almaktadır [45]. Biyokütlenin bileşimi, piroliz işleminin verimi, özellikle de hidrojen-karbon (H/C) ve oksijen-karbon (O/C) oranı üzerinde umut verici bir etkiye sahiptir. Lignoselülozik biyokütle

bişenlerinin her birinin, hemiselüloz (150–350 °C), selüloz (275–350 °C) ve lignin (250–500 °C) gibi kendi ayrışma sıcaklığı aralığı vardır [46]. Biyokütle beslemenin parçacık boyutu, piroliz işleminin ürünleri üzerinde etkiye sahiptir. Parçacık boyutu ne kadar küçük olursa, yoğunlaşabilir gazların salınmasına karşı daha az direnç sunduğundan sıvı verimi de o kadar yüksek olur. Diğer yandan, daha büyük parçacık boyutu pirolizin birincil ürününe direnç gösterir, bu da katı ürün elde etmek için ikincil kreaking destekler. Piroliz reaksiyon sıcaklığı, BC'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra verimi de etkileyebilecek bir parametredir. Daha önce, achnatherum 300 °C, 500 °C ve 700 °C'de piroliz ediliyordu; bu, artan reaksiyon sıcaklığıyla BC veriminde %48'den %24'e bir düşüşe işaret ediyordu; bu da ayrıca fonksiyonel grupların kademeli olarak kaybolmasıyla sonuçlandı [47]. Piroliz sıcaklığının yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi üzerinde belirgin bir etkisi vardır. 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda, tamamen buharlaşma için uygun koşulları sağlamadığı için sadece hafif bir değişiklik meydana gelir ve bu da yeni gözeneklerin oluşumunu kısıtlar [48]. Sıcaklık arttıkça amorf karbon kristal yapıya dönüşür ve daha yüksek sıcaklık da aktivasyon enerjisi sağlar, bu da mikro gözenek oluşumuna yol açar [49]. Isıtma hızının BC'nin yüzey özellikleri ve verimi üzerinde dikkate değer bir etkisi vardır. Düşük ısıtma hızlarında BC verimi artar çünkü ikincil kreaking işlemi sırasında biyokütlenin ayrışması azalır. BC'de aromatik yapıların oluşumu hızlı ısıtma oranından ziyade daha düşük ısıtma hızlarında meydana gelir [50]. Isıtma hızı, BC'ye özgü yüzey alanı ve gözeneklilik ile çok yakın bir ilişkiye sahiptir. Örneğin, ısıtma hızı 1 °C/dk'dan 20 °C/dk'ya çıkarıldığında kolza tohumu sapından elde edilen BC'nin yüzey alanı 295,9 m²/g'dan 384,1 m²/g'a çıkarken gözenek hacmi de arttı. 0,1659 cm³/g'dan 0,2192 cm³/g'a kadar [51]. Başka bir çalışmada ısıtma hızı 10 °C/dk'dan 30 °C/dk'ya çıkarıldığında yüzey alanının 210,4 m²/g'dan 411,06 m²/g'a arttığı ancak ısıtma hızı 50 °C/dak'ya yükseltildiğinde 385,38 m²/g'ye azaldığı tespit edilmiştir [52]. Önceki çalışmalardan, uygun ve tercih edilebilir bir yüzey alanı ve biyokömür gözenekliliğinin 5 °C/dakika ila 30 °C/dakika arasındaki ısıtma hızlarında elde edilebileceği sonucuna varılabilir. Kalış süresinin aynı zamanda BC'nin yüzey alanı ve gözenekliliği üzerinde de büyük etkisi vardır. Ayrıca kolza sapı kaynaklı BC'nin yüzey alanının 10 dakikadan 60 dakikaya çıkan bekleme süresine karşılık 46,7'den 98,4 m²/g'a çıktığı, ancak bekleme süresinin 10 dakikadan 60 dakikaya çıkmasıyla yüzey alanının 91,4 m²/g'a düştüğü de incelenmiştir. 100 dakikaya kadar uzun süreli kalma süresi ve yüksek sıcaklığa maruz kalma, gözeneklerin tahrip olmasına neden olmakta, bu nedenle 30-120 dakika aralığındaki bir kalma süresi genellikle uygun kabul edilmektedir [51]. Piroliz sırasında genellikle BC'nin yüzey özellikleri üzerinde önemli etkisi olan azot (N₂) gazı kullanılır. Piroliz sırasında N₂ gazının akış hızının artmasıyla yüzey alanı ve gözenek hacmi artar. Önceki çalışma, BC'nin yüzey alanının, ilgili 50 ila 150 mL/dakika gaz akış hızlarına karşılık 36 m²/g'dan 352 m²/g'ye yükseldiğini göstermektedir [53]. Gaz akışının artmasıyla buharlaşma artar, bu da gözenek oluşumunun yüzey alanını arttırmasına neden olur [54]; ancak çok yüksek bir akış hızı, uçucu maddenin daha az salınmasına yol açar, bu da daha düşük bir yüzey alanı ve gözenek hacmine neden olabilir [53].

Isıtma hızlarına, kalış süresine ve ısıtma yöntemlerine bağlı olarak piroliz genel olarak yavaş piroliz, hızlı piroliz, flaş piroliz ve mikrodalga destekli piroliz olarak sınıflandırılabilir. Piroliz işleminin ürünü esas olarak reaktör tasarımı, biyokütlenin fiziksel veya kimyasal özelliklerine ve çalışma parametrelerine bağlıdır.

Yavaş piroliz için uzun kalma süresi (saatlerden günlere), düşük ısıtma hızı ve piroliz reaksiyon sıcaklığı aralığı 400 °C ila 600 °C olup, yüksek yüzey alanı elde etmek için en etkili sıcaklığın 600 °C olduğu sonucuna varılmıştır. Biyokütle olarak bezelye sapı ve bambu kullanılarak yapılan çalışmada sırayla, yüzey alanı (261,78 m²/g ve 307,10 m²/g), toplam gözenek hacmi (0,16 cm³/g ve 0,18 cm³/g), yüksek kütle oranı (ağırlıkça %84,87 ve 88,43) ve karbon ve sabit karbon (ağırlıkça %84,07 ve 85,16) olarak bulunmuştur [56]. Yavaş piroliz, daha az karbon içeriğiyle daha yüksek BC üretirken, hızlı piroliz, daha yüksek ısıtma değerini, spesifik yüzey alanını ve daha düşük BC verimiyle karbon içeriğine neden olmaktadır .

Kısaca piroliz biyokütlesi o kadar hızlı ısıtılır ki bozunmadan önce pirolitik sıcaklığa ulaşır. 10–200 °C/s gibi çok yüksek bir ısıtma hızı, 425–600 °C aralığında piroliz sıcaklığı ve 0,5–10 s'lik kısa kalma süresi ve %50–75'e varan maksimum sıvı verimi hızlı ısıtmanın önemli özellikleridir. piroliz [59], flaş pirolizi ise 2500 °C/s'ye ulaşabilen daha yüksek bir ısıtma hızı ve %75-80'e varan biyo-yağ verimi ile <0,5 saniyelik kısa bir kalış süresi ile karakterize edilir. Mikrodalga pirolizinde mikrodalgalar, geleneksel

pirolizde olduğu gibi numune ile ısıtma kaynağı arasında herhangi bir temas olmadan hammadde numunelerinin içinde ısı üretmek için kullanılır [60, 61]. Mikrodalga pirolizi, homojen ısıtma nedeniyle geleneksel pirolizden daha verimlidir. Geleneksel pirolizde eşit olmayan ısıtma, biyo-yağ miktarının ve kalitesinin bozulmasına yol açarken, mikrodalga pirolizde tekdüze ısıtma, daha iyi kimyasal bileşime sahip üstün bir biyo-yağ sağlar [60-62]. Geleneksel pirolizde, mikrodalga numunesi çekirdekten yüzeye ısıtılırken, numune yüzeyden çekirdeğe konvektif ısı transferi ile ısıtılır.

Odun, bitki atıkları, tarımsal kalıntılar ve endüstriyel biyokütle atıkları gibi farklı biyokütle hammaddelerinden elde edilen BC bazlı malzemeler, süper kapasitör uygulamalarına yönelik elektrotların geliştirilmesinde kullanılmıştır. BC bazlı malzemeler, düşük maliyet, bol bulunabilirlik, yüksek termal kararlılık, kompozit ve hibrit malzemelere dönüştürülme uyumluluğu, iyi korozyon direnci ve kolay işlenebilirlik gibi fizikokimyasal özelliklerinden dolayı süper kapasitör uygulamaları için caziptir [63]. Ancak bu malzemelerle ilgili sorunlar, istenen gözenek yapısına sahip uygun bir yüzey alanının elde edilmesi, yüksek elektrik iletkenliği ve elektrolit çözeltisiyle iyi uyumluluktur [64]. Yukarıda bildirildiği gibi, lignoselülozik biyokütle besleme stoklarından elde edilen BC bazlı malzemeler, geleneksel karbon malzemelerle karşılaştırıldığında bol miktarda oksijenli fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu oksijen içerikleri, ısıtma hızı, kalış süresi ve piroliz sıcaklığı gibi farklı piroliz koşullarına göre ayarlanabilir. Bazı BC bazlı malzemeler çok küçük bir yüzey alanına ve sınırlı gelişmiş gözenekliliğe sahiptir ve çeşitli aktivasyon yöntemlerinin bir sonucu olarak stabil, oldukça gözenekli BC'ler üretilebilmektedir [65]. Bu sorunlara çözüm bulmak amacıyla, spesifik kapasitans ve gözeneklilik değerlerini yükseltmek için farklı yüzey modifikasyon teknikleri kullanılmaktadır. Bu, yüksek performanslı süper kapasitörler için üretilen BC bazlı malzemelerin yüzey özelliklerinin daha da geliştirebilmesi gereklidir [64].

SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN YÜZEY MODİFİKASYONU

Gözenek ağı ve dağılımı, spesifik yüzey alanı, metal oksitler ve hetero atomun yanı sıra yüzeyde fonksiyonel gruplar taşıyan karbon bazlı elektrotlar, elektrokimyasal cihazların yüksek performansıyla ilgili temel özelliklerdir [66,67]. Bu özelliklerin iyileştirilmesi, üretilen anot malzemesinin elektrokimyasal performansını artıracaktır. Üretilen karbonlu malzemelerin gözenek yapısını, yüzey kimyasını ve spesifik yüzey alanını değiştirmek için çeşitli yöntemler uygulanabilmektedir. En yaygın yöntemler fiziksel veya kimyasal yöntemlerdir [68]. Örneğin mısır kabuğundan üretilen BC'nin KOH ile aktivasyonu, 928 m²/g'lik artırılmış yüzey alanına ve 356 F/g'lik spesifik kapasitansa değeri göstermiştir. Sun ve ark. [69] pamuk biyokütlesini magnezyum nitratla ön işlem uygulamasından sonra BC üretmek üzere N₂ gazı akışı altında bir tüp fırında 2 saat boyunca 800 °C'de aktive edici bir madde olarak ZnCl₂ kullanarak karbonizasyon ve aktivasyon izledi. Üretilen BC 1990 m²/g'lik yüksek bir yüzey alanı ve %89 döngü stabilitesi ile 240 F/g'lik bir kapasitans gösterdi. Qin ve ark. [70] buhar aktivasyon yöntemini benimseyerek süper kapasitörlerde uygulanmak üzere yüzeyi değiştirilmiş aktif karbon yapmak için çam fıstığı kabuğunun aktivasyonunu incelemiştir. Zhang ve ark. [71], süperkapasitörlerde olası uygulama için yüzeylerinde azot katkılı yüzeyi değiştirilmiş karbon elektrotlar üretmek üzere biyokütlenin (*Glebionis Coronaria*) kendi kendine aktivasyonunu rapor etmiştir [71]. Ayrıca, *Glebionis Coronaria*'dan üretilmiş BC, 5000 döngüden sonra %95'e kadar kapasitans tutma ve 1007 m²/g'lik geliştirilmiş yüzey ile 205 F/g'lik spesifik bir kapasitans gösterdi. Ayrıca, BC'nin yapısını ve yüzey işlevselliklerini değiştirmek için beş ana teknik kullanılmaktadır. Bunlar pirolizden önce veya sonra uygulanabilir. Bunlar BC'nin aktivasyonunu, BC'ye heteroatomların katılanmasını, BC'ye metal oksitlerin yüklenmesini ve BC'nin mekanokimyasal ve sono-kimyasal yüzey modifikasyonunu içermektedir.

Süper Kapasitör Uygulamaları için BC Aktivasyon Yöntemleri

Doğrudan pirolizden elde edilen BC bazlı malzemeler genellikle zayıf yüzey özellikleri ve daha düşük spesifik yüzey alanı sunmaktadır. Geliştirilmiş enerji yoğunluğu, hızlı şarj deşarjı gibi bu özellikler elektro-kimyasal uygulamalar için kritik öneme sahiptir; aktivasyon ise aktif karbonun yüzey özelliklerini geliştirmektedir [72]. BC'nin aktivasyonu iki adımdan oluşur: birincisi seçilen biyokütlenin pirolizi, ikincisi ise aktivasyon yardımıyla gerçekleştirilen yüzey modifikasyonudur. Piroliz, gözenek yapısı tam olarak gelişmemiş ve kimyasal veya fiziksel aktivasyon yöntemleriyle yeniden yapılandırılabilen stabil bir yapıya sahip bir BC üretir. Palmiye yağı meyvesinden elde edilen fiziksel

olarak aktifleştirilmiş karbon, ham BC'ye kıyasla daha büyük bir gözeneklilik ve daha yüksek yüzey alanı göstermiştir [73]. Fizikokimyasal aktivasyon, aktif karbonun özelliklerini geliştirmek amacıyla BC'nin yüzeyini değiştirmek için başka bir yöntemdir [74, 75]. BC'nin fizikokimyasal özelliklerinin değiştirildiği yöntem çok önemlidir. Januszewicz ve ark. [76] kestane kabuğundan aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal yöntemler kullandı. Taer ve ark. [74] şeker kamışı küspesi ile aktif karbon sentezledi ve süper kapasitör uygulamaları için kullandı. Süperkapasitörde döngüsel voltametri, her iki hücrenin de potansiyel aralığında aynı dikdörtgen şekilleri gösterdiğini gösterdi. Fiziksel ve kimyasal olarak aktifleştirilmiş BC kombinasyonunda akım değerlerinde bir artış olduğu görüldü.

Tablo 1'de fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal aktivasyon yöntemlerini içeren üç aktivasyon yöntemini özetlemektedir [77]. Kabuklar, kökler, sürgünler, vb. içeren birçok lignoselülozik biyokütle hammaddesi listelenmiştir. Kimyasal aktivasyon için asitler, alkaliler ve tuzlar dahil olmak üzere farklı türde aktivasyon maddeleri kullanılabilir. Fiziksel aktivasyon için hava, buhar ve CO₂ aktivasyon için kullanılan ana ajanlardır.

Tablo 1. Farklı biyokütle hammaddeler kullanarak farklı aktivasyon ajanları ile kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyon ve fizikokimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon türleri [77].

Aktivasyon Yöntemi	Lignoselülozik Biyokütle	Aktivasyon	Kaynak
Fiziksel aktivasyon	Kahve çekirdeği, pirinç kabuğu uçucu külü, talaş uçucu külü, mısır koçanı, macadamia cevizi kabuğu, küspesi alt külü, tarihi taşlar	CO ₂ ve buhar	[78-80]
	Fasulye bakla, hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdeği, elma pulpu, kahve çekirdeği	Buhar /CO ₂	[81-84]
	Asma sürgünleri, şeker kamışı küspesi	CO ₂ ve hava	[48,85]
Kimyasal aktivasyon	Fıstık kabuğu	Buhar	[70]
	Balık derisi, soğan, palmye çekirdek kabuğu, bambu türleri, argan (Argania spinosa) tohumu kabukları, patates nişastası, keçi kılı, hindistan cevizi kabuğu, soya fasulyesi, kurutulmuş tahıllar, karaağaç, samara, mısır sapı	KOH	[86-101]
	İpekböceği, gladius kitin, balmum, mürekkep balığı kemikleri, buğday samanı, pirinç samanı, pamuk sapı, soya fasulyesi sapı, fıstık kabuğu, muz kabuğu, polisakkaritler	NaOH ve NaOH /KOH	[102-107]
	Çekirdek kabuğu, kaşmir, kakao kapsül kabuk	KOH/K ₂ CO ₃	[89, 108-109]
	Karides kabuk, atık yonga levha, ahşap atık	H ₃ PO ₄ /KOH	[82, 84,110]
	Hint ağacı odunu talaşı, patates atık, S. bengalense, kalıntı, demir ağacı	ZnCl ₂	[111-113]
	Çiğ pamuk, fasulye	Zn(NO ₃) ₂ ve CH ₃ COOK	[114, 115]
Fizikokimyasal aktivasyon	Fıstık kabuğu	KOH ve hava	[116]
	İğne kok	Buhar	[117]
	Manyok kabuk atığı	KOH ve CO ₂	[118]

Süperkapasitörler için Metal Oksit Yüklü Modifiye BC

Metal/hidroksitlerle yüzey yüklemesi BC'nin yüzeyini değiştirmenin başka bir yoludur. Metal yükleme, BC yüzeyinin özelliklerini değiştirmek için geçiş metal oksitlerle yüklendiği bir işlemdir. BC, yüzey redoks aktivitesini arttırmak için metal oksitleri ve hidroksitleri destekleyen bir substrat görevi görür. Tüm metal yükleme yöntemleri arasında en yaygın ve gelişmiş yöntem empregnasyon yöntemidir. Bu yöntemle, metalik parçacıklar BC'nin gözeneklerine kılcal etki yoluyla emdirilir [169,170]. Geçiş metal oksitleri ile uyumlu bir BC bazlı malzeme yapmak için iki aktivasyon tekniği kullanılır: birincisi asit aktivasyonu ve ikincisi alkali aktivasyonudur. Ham alg biyokömürü (RAB), 700 °C reaksiyon sıcaklığında, 15 °C/dakika ısıtma hızında piroliz yoluyla hazırlanmıştır. RAB, 3D birbirine bağlı mezogözenekler ağını (3DFAB) sentezlemenin öncüsüdür. Yeşil mikroalgler 6 M NaOH ile muamele edildi ve 100 °C'de 5 saat süreyle yıkandı. 3DFAB, 700 °C'de 2 saat boyunca piroliz ve ardından 80 °C'de 6 saat boyunca H₂SO₄ ve HNO₃ ile geri akışla sentezlendi [171].

Aktivasyon işlemi için, BC numunesi bir aktive edici madde ile karıştırılır ve ardından termokimyasal dönüşüm yapılır. Piroliz sırasında NaOH'ın karboksil, karbonil, hidroksil, eter ve ester grupları ile reaksiyonu gerçekleşir. Sonuç olarak serbest radikaller ve boşluklar oluşur. NaOH'ın C-C ve C-H ile diğer reaksiyonları da boşluklar oluşturur. Birçok oksijen fonksiyonel grubunun oluşumu, OH ve NaOH'nin boşluklara nüfuz etmesi nedeniyle gerçekleşir [171]. Metalik parçacıkların empregnasyonu edilmesi kolaylaşır çünkü asitle kimyasal işlem sırasında elde edilen asidik fonksiyonel gruplar nedeniyle metal alımı artarken, metal ve karbon arasındaki temas bazik işlemle artmaktadır [172-174]. Geçiş metallerinin oksitleri veya hidroksitleri MnO₂, NiO, Co₃O₄, Ni(OH)₂ ve Co(OH)₂, pseudokapasitör malzemeleri olarak rapor edilmiştir [175]. Bununla birlikte, metal oksitler/hidroksit yüklü BC bazlı malzemeler hem pseudokapasitör hem de elektrikli çift katmanlı kapasitör görevi görür. Daha önce, ahşaptan elde edilen BC'nin MnO₂ yetiştirmek için bir substrat kullandığı araştırılmıştır. BC ve KMnO₄'ün redoks reaksiyonu BC'yi mangan oksitle yüklü hale getirir [19].

Muz kökünden türetilen BC, 500 °C'de 12 saat süreyle piroliz yoluyla elde edilmiştir. Demir oksit yüklü manyetik BC, ham BC'nin FeCl₃ ve FeSO₄ çözeltileriyle işlenmesiyle yapılmıştır. Yüzey alanı 7,97 m² g⁻¹'den 283 m² g⁻¹'e yükseldi; bu, BC'nin yüzeyindeki metalik parçacıkların füzyonu nedeniyle meydana geldi. İletkenliği ve kapasitansı arttırmak için manyetik BC, iletken polimer polianilin ile bir kompozite dönüştürüldü. Manyetik BC ve kompozit sırasıyla 234 F/g ve 315 F/g'lik spesifik kapasitanslar göstermiştir [176].

Metal oksit yüklü BC bazlı malzemeler, süper kapasitörler için mükemmel elektrokimyasal performans sergiledi. Ancak metal oksidin katkı içeriğini kontrol etmek hala bir zorluktur. BC bazlı metal oksin yapısı ve gözenekliliği optimize edilmelidir.

Süperkapasitörler için BC Katkılı Heteroatomlar

Aktif karbonun düşük üretim maliyeti, düşük toksisitesi, yüksek çevrim kararlılığı ve çevre dostu doğası, onu süper kapasitörler için elektrotların yapımı için umut verici bir aday haline getirmektedir [177,178]. Depolama cihazlarının elektrokimyasal performansı, yüzey alanının, elektrik iletkenliğinin ve elektrotların kararlı yapısının artırılmasıyla artırılabilir [179, 180]. BC'yi heteroatomlarla katkılamak, BC'nin elektrokimyasal performansını artırmak için yüzey özelliklerini değiştirmenin alternatif bir yoludur. Azot, kükürt, fosfor, bor, flor gibi metal olmayanların ve altın, gümüş, kobalt ve demir gibi metalik atomların katkılanması, karbon bazlı malzemelerin modifikasyonu açısından dikkat çekmiştir. Metal olmayan katkı maddelerinin atom boyutu ve elektronegatifliği, cihazların yük depolama kapasitesini etkili bir şekilde artırabilir [181-183]. Yüzey katkısı için kullanılacak ana atomlar S, P, N, O ve B'dir. BC'nin performansını artırmak için, en yaygın olarak N'nin tek atom katkısı kullanılır. N-katkılı BC iki yolla üretilir; Bunlardan biri, N içeren bileşenler içeren biyokütle ile gerçekleştirilen N kendi kendine dopingdir N-katkılı BC üretimi ki aşamada uygulanır: karbonizasyon ve ardından piroliz. Bu azot içeren öncüler, piroliz yoluyla N-katkılı BC'ye dönüştürülebilirken, ikinci aşamada, bir N-katkılı BC, üre, tiyoüre, NH₄Cl, vb. gibi azot içeren katkı maddeleri ile elde edilebilir [184,185]. Bu elementler, BC bazlı malzemeler üzerinde iki veya daha fazla sayıda birlikte katkılanabilir. Bu modifikasyon tekniği, iletkenliği ve ıslanabilirliği geliştirirken BC bazlı malzemelerin elektronik özelliklerini kontrol edebilirken, fonksiyonel grupların ek reaksiyonu pseudokapasitans üretmek için meydana gelebilir [186-188]. Biyokütle, genellikle karbon açısından zengin olan bitki ve hayvanlardan

kaynaklanır, ancak aynı zamanda eşit şekilde dağılmış diğer metal olmayan atomları da içerir; Bu modifikasyon yöntemi nedeniyle katkılı BC bazlı malzemeler basit tavlama yoluyla kolayca yapılabilir [189-191]. Daha önce, iyi bir spesifik kapasitans ve mükemmel döngü stabilitesi sergileyen, yeşil çay atığı biyokütlesinden KOH aktivasyonu yoluyla ultra ince grafit karbon üretilmiştir [192].

BC'nin yüzeyini ayarlamak için heteroatom katkılama, kapasitans performansını artırmak amacıyla BC bazlı malzemelerin yüzeyini değiştirmeye yönelik alternatif bir yaklaşımdır. Üzüm cibresinden hazırlanan $2221,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüksek yüzey alanına sahip N açısından zengin hiyerarşik karbon elektrot, $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ akımda, maksimum $446,0 \text{ Fg}^{-1}$ yoğunlukta $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitinde mükemmel bir yük depolama yeteneği sergiledi ve 6 M KOH ve $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ile sırasıyla $345,5 \text{ Fg}^{-1}$ ve 310 Fg^{-1} spesifik kapasitanslar sağlandı. Bu malzemeler ile $348,3 \text{ Wkg}^{-1}$ güç yoğunluğuyla $16,3 \text{ Whkg}^{-1}$ enerji yoğunluğuna ulaşarak mükemmel performans sağlandı [150]. Süper kapasitörler için $700, 750, 800, 850$ ve $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik farklı sıcaklıklarda piroliz kullanılarak mantis karidesi kabuklarından NS ortak katkılı hiyerarşik gözenekli BC bazlı malzemeler yapmak için kendi kendine aktivasyon yapıldı. Elektrokimyasal testler, BC $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aktivasyon sıcaklığında $401 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanı, 1 Ag^{-1} akım yoğunluğu ile 6 M KOH elektrolit ile 201 Fg^{-1} 'lik en yüksek spesifik kapasitans sağlandı [193].

Biyokömürün heteroatom bazlı malzemelerle katkılanması, süperkapasitörler için mükemmel performans göstermişti. Ancak heteroatom katkılamanın elektrokimyasal performansa yönelik etkisi ve mekanizması hala net değildir. Farklı türdeki heteroatom katkılarının çalışma mekanizması belirsizdir ve farklı katkı türlerinin konsantrasyonlarını ve oranlarını kontrol etmek de zordur. Tablo 2'de elektrokimyasal uygulamalar için farklı biyokütle besleme stoklarının metal yüklü ve heteroatom katkısını özeti sunulmuştur.

Tablo 2. Süper kapasitör uygulaması için elektrot malzemeleri olarak metal yüklü ve heteroatom katkılı BC yoluyla değiştirilmiş BC bazlı malzemeler [125, 150].

Lignoselülozik Biyokütle	Süperkapasitör malzemeleri için modifikasyon yöntemi	Kapasite (F/g)	Akım yoğunluğu (F/g)	Elektrolit	Döngü Kararlılığı (%)	Kaynak
Küspe	MnO_2 /Gözenekli karbon	492.5	1	6 M KOH	5000 döngüden sonra %92,1	[195]
Tıpha domingensis	Ni-Co oksitler/nano elyaf kompoziti	142	1	6 M KOH	5000 döngüden sonra %78,4	[196]
Kenevir samanı	Fe_2O_3 /gözenekli karbon nanokompozitleri	256	1	6M KOH	5000 döngüden sonra %77,71	[197]
Houttuynia	Azot katkılı hiyerarşik olarak gözenekli karbon	473.5	1	6M KOH	10.000 döngüden sonra %95,74	[198]
Şeftali ağacı reçinesi	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ /karbon nanotabaka	350	1	6M KOH	5000 döngüden sonra %83,9	[104]
Datura metal tohum kabuğu	N, S kodoplanmış aktif mezogözenekli karbon	340	1	1 M H_2SO_4	3000 döngüden	[199]

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Lignoselülozik Biyokütle	Süperkapasitör malzemeleri için modifikasyon yöntemi	Kapasite (F/g)	Akım yoğunluğu (F/g)	Elektrolit	Döngü Kararlılığı (%)	Kaynak
					sonra %95,24	
Elaeocarpus tectorius	Fosfor katkılı gözenekli karbon	385	0,2	1 M H ₂ SO ₄	1000 döngüden sonra %96	[200]
Karboksi metil selüloz amonyum	Eş katkılı hiyerarşik olarak gözenekli	465	1	3M KOH	10.000 döngüden sonra %86,3	[201]
Bambu yaprakları	Bakır oksit/bakır oksit/hiyerarşik gözenekli karbon	147	1	3M KOH	10.000 döngüden sonra %93	[202]
Lotus poleni	CuCl ₂ . aktif karbon	496	1	1 M Na ₂ SO ₄	10.000 döngüden sonra %90,8	[203, 204]
Kolza poleni	Hiyerarşik olarak gözenekli karbon yapmak için azot ve kükürtün birlikte katılanması	361	1	6M KOH	20.000 döngüden sonra %94,5	[205]
Ginkgo yaprakları	Azot katkılı gözenekli karbon	323.2	0,5	6M KOH	12.000 döngüden sonra %99	[206]
Fıstık kabukları	Azot katkılı BC	447	0,2	1 M H ₂ SO ₄	10.000 döngüden sonra %91,4	[207]
Bambu	Grafen işlevselleştirilmiş biyo-karbon kserojel	189	1	6M KOH	10.000 döngüden sonra %10	[209]
Soya peyniri	Fe ₃ C/Fe ₃ O ₄ nano tabakaları	315	0,5	6M KOH	–	[209]
Muz kabuğu	MnO ₂ ve biyokütle türevi 3D gözenekli karbon kompozitler	170	10	1 M Na ₂ SO ₄	3000 döngüden sonra %98	[106]
Pamuk Tohumu Kabuğu	Petek yapılı 3D gözenekli karbon	238	0,5	6M KOH	5000 döngüden sonra %91	[164]
Kurt topu sporları	N & S katkılı, kendinden katkılı içi	285	0,5	2 MKOH	5000 döngüden	[210]

Lignoselülozik Biyokütle	Süperkapasitör malzemeleri için modifikasyon yöntemi	Kapasite (F/g)	Akım yoğunluğu (F/g)	Elektrolit	Döngü Kararlılığı (%)	Kaynak
	boş küre gözenekli karbon				sonra %80,3	
Kağıt havlu	İki işlevli 3D N katkılı karbon malzemeler	379,5	1	6M KOH	10.000 döngüden sonra %94,5	[211]
Patates atığı	N katkılı karbonla aktifleştirilmiş ZnCl ₂ melamin	255	0,5	2 MKOH	5000 döngüden sonra 93,7	[212]
Çam fıstığı kabukları	KOH ve melamin aktivasyonu ile N katkılı BC	324	0,5	6M KOH	----	[213]
Bambu filizi kabuklar	N, S katkılı BC	302.5	0,5	1 M H ₂ SO ₄	----	[82]
Bambu	KOH aktive edildi ve N, B ile HA katkılı BC	281	0,2	1M KOH	-----	[214]
Fıstık yemeği	Karbonizasyon, ZnCl ₂ ve Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O aktivasyonu	525	1	1 M H ₂ SO ₄	----	[215]

KAYNAKLAR

- Hatfield-Dodds, S.; Schandl, H.; Newth, D.; Obersteiner, M.; Cai, Y.; Baynes, T.; West, J.; Havlik, P. Assessing global resource use and greenhouse emissions to 2050, with ambitious resource efficiency and climate mitigation policies. *J. Clean. Prod.* 2017, 144, 403–414.
- Lee, H.W.; Kim, Y.M.; Kim, S.; Ryu, C.; Park, S.H.; Park, Y.K. Review of the use of activated biochar for energy and environmental applications. *Carbon Lett.* 2018, 26, 1–10.
- Merlet, C.; Rotenberg, B.; Madden, P.A.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y.; Salanne, M. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat. Mater.* 2012, 11, 306–310.
- Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D.; Huhnke, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 42, 1055–1064.
- Melikoglu, M. Pumped hydroelectric energy storage: Analysing global development and assessing potential applications in Turkey based on Vision 2023 hydroelectricity wind and solar energy targets. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 72, 146–153.
- Chen, Z.; Mo, F.; Wang, T.; Yang, Q.; Huang, Z.; Wang, D.; Liang, G.; Chen, A.; Li, Q.; Guo, Y.; et al. Zinc/selenium conversion battery: A system highly compatible with both organic and aqueous electrolytes. *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 2441–2450.
- Bi, Z.; Kong, Q.; Cao, Y.; Sun, G.; Su, F.; Wei, X.; Li, X.; Ahmad, A.; Xie, L.; Chen, C.-M. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: A review. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 16028–16045.
- Zhang, H.; He, X.; Wei, F.; Dong, S.; Xiao, N.; Qiu, J. Moss-covered rock-like hybrid porous carbons with enhanced electrochemical properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 3065–3071.

9. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 797–828.
10. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*; World Scientific: Singapore, 2010; pp. 320–329.
11. Zhang, L.L.; Zhao, X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2520–2531.
12. Matsagar, B.M.; Wu, K.C.W. Agricultural waste-derived biochar for environmental management. In *Biochar in Agriculture for Achieving Sustainable Development Goals*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2022; pp. 3–13.
13. Sun, L.; Tian, C.; Li, M.; Meng, X.; Wang, L.; Wang, R.; Yin, J.; Fu, H. From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 6462–6470.
14. Saikia, B.K.; Benoy, S.M.; Bora, M.; Tamuly, J.; Pandey, M.; Bhattacharya, D. A brief review on supercapacitor energy storage devices and utilization of natural carbon resources as their electrode materials. *Fuel* 2020, 282, 118796.
15. Yakaboylu, G.A.; Jiang, C.; Yumak, T.; Zondlo, J.W.; Wang, J.; Sabolsky, E.M. Engineered hierarchical porous carbons for supercapacitor applications through chemical pretreatment and activation of biomass precursors. *Renew. Energy* 2020, 163, 276–287.
16. Ye, Y.-Y.; Qian, T.-T.; Jiang, H. Co loaded N-doped Biochar as a High Performance of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst by Combined Pyrolysis of Biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 15614–15623.
17. Garg, R.; Elmas, S.; Nann, T.; Andersson, M.R. Deposition methods of graphene as electrode material for organic solar cells. *Adv. Energy Mater.* 2016, 7, 1601393.
18. Deng, J.; Li, M.; Wang, Y. Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chem.* 2016, 18, 4824–4854.
19. Deng, J.; Xiong, T.; Wang, H.; Zheng, A.; Wang, Y. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4, 3750–3756.
20. Chu, G.; Zhao, J.; Huang, Y.; Zhou, D.; Liu, Y.; Wu, M.; Peng, H.; Zhao, Q.; Pan, B.; Steinberg, C.E. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environ. Pollut.* 2018, 240, 1–9.
21. Sharma, R.; Wooten, J.; Baliga, V.; Hajaligol, M. Characterization of chars from biomass-derived materials: Pectin chars. *Fuel* 2001, 80, 1825–1836.
22. Matsagar, B.M.; Yang, R.-X.; Dutta, S.; Ok, Y.S.; Wu, K.C.-W. Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen doped porous carbon. *J. Mater. Chem. A* 2020, 9, 3703–3728.
23. Sajjadi, B.; Chen, W.-Y.; Egiebor, N.O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. *Rev. Chem. Eng.* 2018, 35, 735–776.
24. Sajjadi, B.; Zubatiuk, T.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J.; Chen, W.Y. Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2018, 35, 777–815.
25. Huang, W.-H.; Lee, D.-J.; Huang, C. Modification on biochars for applications: A research update. *Bioresour. Technol.* 2020, 319, 124100.
26. Shen, F.; Xiong, X.; Fu, J.; Yang, J.; Qiu, M.; Qi, X.; Tsang, D.C. Recent advances in mechanochemical production of chemicals and carbon materials from sustainable biomass resources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020, 130, 109944.
27. Gaudino, E.C.; Cravotto, G.; Manzoli, M.; Tabasso, S. Sono- and mechanochemical technologies in the catalytic conversion of biomass. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 50, 1785–1812.

28. Basu, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2018.
29. Xiu, S.; Shahbazi, A.; Li, R. Characterization, modification and application of biochar for energy storage and catalysis: A review. *Trends Renew. Energy* 2017, 3, 86–101.
30. Kambo, H.S.; Dutta, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 45, 359–378.
31. Alonso, D.M.; Wettstein, S.G.; Dumesic, J.A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 8075–8098.
32. Leng, L.; Xiong, Q.; Yang, L.; Li, H.; Zhou, Y.; Zhang, W.; Jiang, S.; Li, H.; Huang, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Sci. Total Environ.* 2020, 763, 144204.
33. Maggi, R.; Delmon, B. Comparison between ‘slow’ and ‘flash’ pyrolysis oils from biomass. *Fuel* 1994, 73, 671–677.
34. Román, S.; Valente Nabais, J.M.; Ledesma, B.; González, J.F.; Laginhas, C.; Titirici, M.M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 165, 127–133.
35. Panwar, N.L.; Pawar, A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: A review. *Biomass Convers. Biorefinery* 2020, 12, 925–947.
36. Demirbas, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Convers. Manag.* 2000, 41, 633–646.
37. Goldstein, I.S. *Organic Chemicals from Biomass*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2018.
38. Khan, S.R.; Zeeshan, M.; Masood, A. Enhancement of hydrocarbons production through co-pyrolysis of acid-treated biomass and waste tire in a fixed bed reactor. *Waste Manag.* 2020, 106, 21–31.
39. Khan, S.R.; Zeeshan, M. Catalytic potential of low-cost natural zeolite and influence of various pretreatments of biomass on pyro-oil up-gradation during co-pyrolysis with scrap rubber tires. *Energy* 2021, 238, 121820.
40. Ma, Z.; Yang, Y.; Wu, Y.; Xu, J.; Peng, H.; Liu, X.; Zhang, W.; Wang, S. In-depth comparison of the physicochemical characteristics of bio-char derived from biomass pseudo components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *J. Anal. Pyrolysis* 2019, 140, 195–204.
41. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007, 86, 1781–1788.
42. Sun, Y.; Yu, I.K.; Tsang, D.C.; Fan, J.; Clark, J.H.; Luo, G.; Zhang, S.; Khan, E.; Graham, N.J. Tailored design of graphitic biochar for high-efficiency and chemical-free microwave-assisted removal of refractory organic contaminants. *Chem. Eng. J.* 2020, 398, 125505.
43. Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev. Environ. Sci. Bio Technol.* 2020, 19, 191–215.
44. Sun, K.; Kang, M.; Zhang, Z.; Jin, J.; Wang, Z.; Pan, Z.; Xu, D.; Wu, F.; Xing, B. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 11473–11481.
45. Antal, M.J.; Grønli, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 1619–1640.
46. Kumar, J.V.; Pratt, B.C. Compositional analysis of some renewable biofuels. *Am. Lab.* 1996, 28, 15–20.
47. Irfan, M.; Chen, Q.; Yue, Y.; Pang, R.; Lin, Q.; Zhao, X.; Chen, H. Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. *Bioresour. Technol.* 2016, 211, 457–463.

48. Pallarés, J.; González-Cencerrado, A.; Arauzo, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass Bioenergy* 2018, 115, 64–73.
49. Lehmann, J.; Joseph, S. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*; Routledge: Abingdon, UK, 2015.
50. Leng, L.; Huang, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresour. Technol.* 2018, 270, 627–642.
51. Zhao, B.; O'Connor, D.; Zhang, J.; Peng, T.; Shen, Z.; Tsang, D.C.W.; Hou, D. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *J. Clean. Prod.* 2018, 174, 977–987.
52. Chen, D.; Li, Y.; Cen, K.; Luo, M.; Li, H.; Lu, B. Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. *Bioresour. Technol.* 2016, 218, 780–788.
53. Bouchelta, C.; Medjram, M.S.; Zoubida, M.; Chekkat, F.A.; Ramdane, N.; Bellat, J.-P. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2012, 94, 215–222.
54. Liu, R.; Liu, G.; Yousaf, B.; Abbas, Q. Operating conditions-induced changes in product yield and characteristics during thermal-conversion of peanut shell to biochar in relation to economic analysis. *J. Clean. Prod.* 2018, 193, 479–490.
55. Sakhiya, A.K.; Anand, A.; Kaushal, P. Production, activation, and applications of biochar in recent times. *Biochar* 2020, 2, 253–285.
56. Sahoo, S.S.; Vijay, V.K.; Chandra, R.; Kumar, H. Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. *Clean. Eng. Technol.* 2021, 3, 100101.
57. Sun, Y.; Gao, B.; Yao, Y.; Fang, J.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Chen, H.; Yang, L. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chem. Eng. J.* 2014, 240, 574–578.
58. Malekshahian, M.; Hill, J.M. Effect of pyrolysis and CO₂ gasification pressure on the surface area and pore size distribution of petroleum coke. *Energy Fuels* 2011, 25, 5250–5256.
59. Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 57, 1126–1140.
60. Salema, A.A.; Afzal, M.T. Numerical simulation of heating behaviour in biomass bed and pellets under multimode microwave system. *Int. J. Therm. Sci.* 2015, 91, 12–24.
61. Namazi, A.B.; Allen, D.; Jia, C.Q. Probing microwave heating of lignocellulosic biomasses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2015, 112, 121–128.
62. Zhang, T.; Walawender, W.P.; Fan, L.; Fan, M.; Daugaard, D.; Brown, R. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem. Eng. J.* 2004, 105, 53–59.
63. Lu, H.; Zhao, X.S. Biomass-derived carbon electrode materials for supercapacitors. *Sustain. Energy Fuels* 2017, 1, 1265–1281.
64. Cheng, B.-H.; Zeng, R.J.; Jiang, H. Recent developments of post-modification of biochar for electrochemical energy storage. *Bioresour. Technol.* 2017, 246, 224–233.
65. Liu, W.-J.; Jiang, H.; Yu, H.-Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material. *Chem. Rev.* 2015, 115, 12251–12285.
66. Gao, Z.; Zhang, Y.; Song, N.; Li, X. Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Mater. Res. Lett.* 2016, 5, 69–88.
67. Parveen, N.; Ansari, S.A.; Ansari, M.O.; Cho, M.H. Manganese dioxide nanorods intercalated reduced graphene oxide nanocomposite toward high performance electrochemical supercapacitive electrode materials. *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 506, 613–619.

68. Song, S.; Ma, F.; Wu, G.; Ma, D.; Geng, W.; Wan, J. Facile self-templating large scale preparation of biomass-derived 3D hierarchical porous carbon for advanced supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 18154–18162.
69. Sun, Q. Porous carbon material based on biomass prepared by MgO template method and ZnCl₂ activation method as Electrode for high performance supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019, 14, 1–14. [CrossRef]
70. Qin, L. Porous carbon derived from pine nut shell prepared by steam activation for supercapacitor electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019, 8907–8918.
71. Zhang, Z.; He, J.; Tang, X.; Wang, Y.; Yang, B.; Wang, K.; Zhang, D. Supercapacitors based on a nitrogen doped hierarchical porous carbon fabricated by self-activation of biomass: Excellent rate capability and cycle stability. *Carbon Lett.* 2019, 29, 585–594.
72. Sundriyal, S.; Shrivastav, V.; Pham, H.D.; Mishra, S.; Deep, A.; Dubal, D.P. Advances in bio-waste derived activated carbon for supercapacitors: Trends, challenges and prospective. *Resour. Conserv. Recycl.* 2021, 169, 105548.
73. Osman, N.; Shamsuddin, N.; Uemura, Y. Activated carbon of oil palm empty fruit bunch (EFB); core and shaggy. *Procedia Eng.* 2016, 148, 758–764.
74. Taer, E.; Iwantono; Manik, S.T.; Taslim, R.; Dahlan, D.; Deraman, M. Preparation of activated carbon monolith electrodes from sugarcane bagasse by physical and physical-chemical activation process for supercapacitor application. *Adv. Mater. Res.* 2014, 896, 179–182.
75. Xiao, H.; Peng, H.; Deng, S.; Yang, X.; Zhang, Y.; Li, Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 2012, 111, 127–133.
76. Januszewicz, K.; Cymann-Sachajdak, A.; Kazimierski, P.; Klein, M.; Łuczak, J.; Wilamowska-Zawłocka, M. Chestnut-derived activated carbon as a prospective material for energy storage. *Materials* 2020, 13, 4658.
77. Li, Z.; Guo, D.; Liu, Y.; Wang, H.; Wang, L. Recent advances and challenges in biomass-derived porous carbon nanomaterials for supercapacitors. *Chem. Eng. J.* 2020, 397, 125418.
78. Nabais, J.M.V.; Nunes, P.; Carrott, P.J.; Carrott MM, L.R.; García, A.M.; Díaz-Díez, M.A. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technol.* 2008, 89, 262–268.
79. Aworn, A.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, 82, 279–285.
80. Bouchelta, C.; Medjram, M.S.; Bertrand, O.; Bellat, J.P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, 82, 70–77.
81. Cabal, B.; Budinova, T.; Ania, C.O.; Tsyntsarski, B.; Parra, J.B.; Petrova, B. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 1150–1156.
82. Cagnon, B.; Py, X.; Guillot, A.; Stoeckli, F.; Chambat, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 292–298.
83. Nabais, J.V.; Teixeira, J.G.; Almeida, I. Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be used as electrochemical capacitors. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 2781–2787.

84. Nabais, J.V.; Carrott, P.; Carrott, M.R.; Luz, V.; Ortiz, A.L. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 7224–7231.
85. Haffner-Staton, E.; Balahmar, N.; Mokaya, R. High yield and high packing density porous carbon for unprecedented CO₂ capture from the first attempt at activation of air-carbonized biomass. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 13324–13335.
86. Niu, J.; Liu, M.; Xu, F.; Zhang, Z.; Dou, M.; Wang, F. Synchronously boosting gravimetric and volumetric performance: Biomass-derived ternary-doped microporous carbon nanosheet electrodes for supercapacitors. *Carbon* 2018, 140, 664–672.
87. Shang, T.-X.; Ren, R.-Q.; Zhu, Y.-M.; Jin, X.-J. Oxygen- and nitrogen-co-doped activated carbon from waste particleboard for potential application in high-performance capacitance. *Electrochim. Acta* 2015, 163, 32–40.
88. Zhang, W.; Xu, J.; Hou, D.; Yin, J.; Liu, D.; He, Y.; Lin, H. Hierarchical porous carbon prepared from biomass through a facile method for supercapacitor applications. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 530, 338–344.
89. Abechi, S.E.; Gimba, C.E.; Uzairu, A.; Dallatu, Y.A. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation. *Res. J. Chem. Sci.* 2013, 3, 54–61.
90. González-García, P.; Centeno, T.A.; Urones-Garrote, E.; Ávila-Brandé, D.; Otero-Díaz, L.C. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 265, 731–737.
91. Elmouwahidi, A.; Zapata-Benabithé, Z.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresour. Technol.* 2012, 111, 185–190.
92. Zhang, X.; Fan, Q.; Qu, N.; Yang, H.; Wang, M.; Liu, A.; Yang, J. Ultrathin 2D nitrogen-doped carbon nanosheets for high performance supercapacitors: Insight into the effects of graphene oxides. *Nanoscale* 2019, 11, 8588–8596.
93. Guo, Y.; Liu, W.; Wu, R.; Sun, L.; Zhang, Y.; Cui, Y.; Liu, S.; Wang, H.; Shan, B. Marine-biomass-derived porous carbon sheets with a tunable n-doping content for superior sodium-ion storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 38376–38386.
94. Ramakrishnan, K.; Nithya, C.; Karvembu, R. High-performance sodium ion capacitor based on MoO₂@rGO nanocomposite and goat hair derived carbon electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 841–850.
95. Qiao, Y.; Ma, M.; Liu, Y.; Li, S.; Lu, Z.; Yue, H.; Dong, H.; Cao, Z.; Yin, Y.; Yang, S. First-principles and experimental study of nitrogen/sulfur co-doped carbon nanosheets as anodes for rechargeable sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 15565–15574.
96. Yang, K.; Peng, J.; Srinivasakannan, C.; Zhang, L.; Xia, H.; Duan, X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 6163–6169.
97. Tay, T.; Ucar, S.; Karagöz, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 2009, 165, 481–485.
98. Jin, H.; Wang, X.; Gu, Z.; Polin, J. Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO₃ surface oxidation. *J. Power Sources* 2013, 236, 285–292.
99. Liu, Y.; Huang, B.; Lin, X.; Xie, Z. Correction: Biomass-derived hierarchical porous carbons: Boosting the energy density of supercapacitors via an ionothermal approach. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 25090.

100. Chen, C.; Yu, D.; Zhao, G.; Du, B.; Tang, W.; Sun, L.; Sun, Y.; Besenbacher, F.; Yu, M. Three-dimensional scaffolding framework of porous carbon nanosheets derived from plant wastes for high-performance supercapacitors. *Nano Energy* 2016, 27, 377–389.
101. Yu, H.; Zhang, W.; Li, T.; Zhi, L.; Dang, L.; Liu, Z.; Lei, Z. Capacitive performance of porous carbon nanosheets derived from biomass cornstalk. *RSC Adv.* 2017, 7, 1067–1074.
102. Wang, P.; Zhang, G.; Li, M.-Y.; Yin, Y.-X.; Li, J.-Y.; Li, G.; Wang, W.-P.; Peng, W.; Cao, F.-F.; Guo, Y.-G. Porous carbon for high-energy density symmetrical supercapacitor and lithium-ion hybrid electrochemical capacitors. *Chem. Eng. J.* 2019, 375, 122020.
103. Raj, C.J.; Rajesh, M.; Manikandan, R.; Yu, K.H.; Anusha, J.; Ahn, J.H.; Kim, D.-W.; Park, S.Y.; Kim, B.C. High electrochemical capacitor performance of oxygen and nitrogen enriched activated carbon derived from the pyrolysis and activation of squid gladius chitin. *J. Power Sources* 2018, 386, 66–76.
104. Yu, D.; Ma, Y.; Chen, M.; Dong, X. KOH activation of wax gourd-derived carbon materials with high porosity and heteroatom content for aqueous or all-solid-state supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 537, 569–578.
105. Chen, J.; Zhou, X.; Mei, C.; Xu, J.; Zhou, S.; Wong, C.-P. Evaluating biomass-derived hierarchically porous carbon as the positive electrode material for hybrid Na-ion capacitors. *J. Power Sources* 2017, 342, 48–55.
106. Yang, G.; Park, S.-J. MnO₂ and biomass-derived 3D porous carbon composites electrodes for high performance supercapacitor applications. *J. Alloys Compd.* 2018, 741, 360–367.
107. Takeuchi, K.; Fujishige, M.; Ishida, N.; Kunieda, Y.; Kato, Y.; Tanaka, Y.; Ochi, T.; Shirotori, H.; Uzuhashi, Y.; Ito, S.; et al. High porous bio-nanocarbons prepared by carbonization and NaOH activation of polysaccharides for electrode material of EDLC. *J. Phys. Chem. Solids* 2018, 118, 137–143.
108. Zhou, L.; Cao, H.; Zhu, S.; Hou, L.; Yuan, C. Hierarchical micro-/mesoporous N- and O-enriched carbon derived from disposable cashmere: A competitive cost-effective material for high-performance electrochemical capacitors. *Green Chem.* 2015, 17, 2373–2382.
109. Cruz, G.; Pirilä, M.; Huuhtanen, M.; Carrión, L.; Alvarenga, E.; Keiski, R.L. Production of Activated Carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) Pod Husk. *J. Civ. Environ. Eng.* 2012, 2, 1–6.
110. Selvaraj, A.R.; Chinnadurai, D.; Cho, I.; Bak, J.S.; Prabakar, K. Bio-waste wood-derived porous activated carbon with tuned microporosity for high performance supercapacitors. *J. Energy Storage* 2022, 52, 104928.
111. Kumagai, S.; Tashima, D. Electrochemical performance of activated carbons prepared from rice husk in different types of non-aqueous electrolytes. *Biomass Bioenergy* 2015, 83, 216–223.
112. Chen, L.; Ji, T.; Mu, L.; Zhu, J. Cotton fabric derived hierarchically porous carbon and nitrogen doping for sustainable capacitor electrode. *Carbon* 2017, 111, 839–848.
113. Libich, J.; Máca, J.; Vondrák, J.; Cech, O.; Sedlař, M.; Šíková, M. Supercapacitors: Properties and applications. *J. Energy Storage* 2018, 17, 224–227.
114. Du, J.; Liu, L.; Hu, Z.; Yu, Y.; Zhang, Y.; Hou, S.; Chen, A. Raw-cotton-derived n-doped carbon fiber aerogel as an efficient electrode for electrochemical capacitors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 4008–4015.
115. Wei, X.; Wan, S.; Gao, S. Self-assembly-template engineering nitrogen-doped carbon aerogels for high-rate supercapacitors. *Nano Energy* 2016, 28, 206–215.
116. Ding, J.; Wang, H.; Li, Z.; Cui, K.; Karpuzov, D.; Tan, X.; Kohandehghan, A.; Mitlin, D. Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy–power rivals lithium ion capacitors. *Energy Environ. Sci.* 2014, 8, 941–955.

117. Im, U.-S.; Kim, J.; Lee, S.H.; Lee, S.M.; Lee, B.-R.; Peck, D.-H.; Jung, D.-H. Preparation of activated carbon from needle coke via two-stage steam activation process. *Mater. Lett.* 2018, 237, 22–25.
118. Ismanto, A.E.; Wang, S.; Soetaredjo, F.E.; Ismadji, S. Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 3534–3540.
119. Williams, P.; Reed, A. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass Bioenergy* 2006, 30, 144–152.
120. Abioye, A.M.; Ani, F.N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 52, 1282–1293.
121. Cuong, D.V.; Liu, N.-L.; Nguyen, V.A.; Hou, C.-H. Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. *Sci. Total Environ.* 2019, 692, 844–853.
122. Jiang, C.; Yakaboylu, G.A.; Yumak, T.; Zondlo, J.W.; Sabolsky, E.M.; Wang, J. Activated carbons prepared by indirect and direct CO₂ activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes. *Renew. Energy* 2020, 155, 38–52.
123. Olorundare, O.F.; Msagati, T.; Krause, R.W.M.; Okonkwo, J.O.; Mamba, B.B. Activated Carbon from lignocellulosic waste residues: Effect of activating agent on porosity characteristics and use as adsorbents for organic species. *Water Air Soil Pollut.* 2014, 225, 1876.
124. Girgis, B.S.; Soliman, A.M.; Fathy, N.A. Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011, 142, 518–525.
125. Qian, L.; Guo, F.; Jia, X.; Zhan, Y.; Zhou, H.; Jiang, X.; Tao, C. Recent development in the synthesis of agricultural and forestry biomass-derived porous carbons for supercapacitor applications: A review. *Ionics* 2020, 26, 3705–3723.
126. Fu, K.; Yue, Q.; Gao, B.; Sun, Y.; Zhu, L. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chem. Eng. J.* 2013, 228, 1074–1082.
127. Suhas; Carrott, P.; Carrott, M.R.; Singh, R.; Singh, L.; Chaudhary, M. An innovative approach to develop microporous activated carbons in oxidising atmosphere. *J. Clean. Prod.* 2017, 156, 549–555.
128. Vinayagam, M.; Babu, R.S.; Sivasamy, A.; de Barros, A.L.F. Biomass-derived porous activated carbon from *Syzygium cumini* fruit shells and *Chrysopogon zizanioides* roots for high-energy density symmetric supercapacitors. *Biomass Bioenergy* 2020, 143, 105838.
129. Lim, W.; Srinivasakannan, C.; Balasubramanian, N. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2010, 88, 181–186.
130. Gunasekaran, S.S.; Badhulika, S. High-performance solid-state supercapacitor based on sustainable synthesis of meso-macro porous carbon derived from hemp fibres via CO₂ activation. *J. Energy Storage* 2021, 41, 102997.
131. Ahmida, K.; Darmoon, M.; Al-Tohami, F.; Erhayem, M.; Zidan, M. Effect of Physical and Chemical Preparation on Characteristics of Activated Carbon from Agriculture Solid Waste and Their Potential Application. In *Proceedings of the International Conference on Chemical, Civil and Environmental Engineering*, Istanbul, Turkey, 5–6 June 2015.
132. Sarwar, A.; Ali, M.; Khoja, A.H.; Nawar, A.; Waqas, A.; Liaquat, R.; Naqvi, S.R.; Asjid, M. Synthesis and characterization of biomass-derived surface-modified activated carbon for enhanced CO₂ adsorption. *J. CO₂ Util.* 2021, 46, 101476.
133. Hesas, R.H.; Arami-Niya, A.; Daud, W.M.A.W.; Sahu, J.N. Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. *Chem. Eng. Res. Des.* 2013, 91, 2447–2456.

134. Sevilla, M.; Fuertes, A.B.; Mokaya, R. High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1400–1410.
135. Dehkhoda, A.M.; Gyenge, E.; Ellis, N. A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage. *Biomass Bioenergy* 2016, 87, 107–121.
136. Zhang, Y.-L.; Li, S.-Y.; Tang, Z.-S.; Song, Z.-X.; Sun, J. Xanthoceras sorbifolia seed coats derived porous carbon with unique architecture for high rate performance supercapacitors. *Diam. Relat. Mater.* 2018, 91, 119–126.
137. Zhang, G.; Chen, Y.; Chen, Y.; Guo, H. Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Mater. Res. Bull.* 2018, 102, 391–398.
138. Li, Y.; Yu, N.; Yan, P.; Li, Y.; Zhou, X.; Chen, S.; Wang, G.; Wei, T.; Fan, Z. Fabrication of manganese dioxide nanoplates anchoring on biomass-derived cross-linked carbon nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources* 2015, 300, 309–317.
139. Sudhan, N.; Subramani, K.; Karnan, M.; Ilayaraja, N.; Sathish, M. Biomass-derived activated porous carbon from rice straw for a high-energy symmetric supercapacitor in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Energy Fuels* 2016, 31, 977–985.
140. Deng, J.; Xiong, T.; Xu, F.; Li, M.; Han, C.; Gong, Y.; Wang, H.; Wang, Y. Inspired by bread leavening: One-pot synthesis of hierarchically porous carbon for supercapacitors. *Green Chem.* 2015, 17, 4053–4060.
141. Sevilla, M.; Mokaya, R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1250–1280.
142. Zhao, S.; Wang, C.-Y.; Chen, M.-M.; Wang, J.; Shi, Z.-Q. Potato starch-based activated carbon spheres as electrode material for electrochemical capacitor. *J. Phys. Chem. Solids* 2009, 70, 1256–1260.
143. Kim, Y.-J.; Lee, B.-J.; Suezaki, H.; Chino, T.; Abe, Y.; Yanagiura, T.; Park, K.C.; Endo, M. Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as electrode materials for electric double layer capacitors. *Carbon* 2006, 44, 1592–1595.
144. Wang, D.; Geng, Z.; Li, B.; Zhang, C. High performance electrode materials for electric double-layer capacitors based on biomass-derived activated carbons. *Electrochim. Acta* 2015, 173, 377–384.
145. Arami-Niya, A.; Daud, W.M.A.W.; Mjalli, F.S.; Abnisa, F.; Shafeeyan, M.S. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, 90, 776–784.
146. Ooi, C.-H.; Cheah, W.-K.; Sim, Y.-L.; Pung, S.-Y.; Yeoh, F.-Y. Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption. *J. Environ. Manag.* 2017, 197, 199–205.
147. Chowdhury, Z.Z.; Hamid, S.B.A.; Das, R.; Hasan, R.; Zain, S.M.; Khalid, K.; Uddin, N. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources* 2013, 8, 6523–6555.
148. Hu, Z.; Guo, H.; Srinivasan, M.; Yaming, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 2003, 31, 47–52.
149. Yuliusman; Nasruddin; Afdhol, M.K.; Haris, F.; Amiliana, R.A.; Hanafi, A.; Ramadhan, I.T. Production of activated carbon from coffee grounds using chemical and physical activation method. *Adv. Sci. Lett.* 2017, 23, 5751–5755.
150. Li, X.; Zhang, J.; Liu, B.; Su, Z. A critical review on the application and recent developments of post-modified biochar in supercapacitors. *J. Clean. Prod.* 2021, 310, 127428.
151. Peng, L.; Liang, Y.; Huang, J.; Xing, L.; Hu, H.; Xiao, Y.; Dong, H.; Liu, Y.; Zheng, M. Mixed-biomass wastes derived hierarchically porous carbons for high-performance electrochemical energy storage. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 10393–10402.

152. Rani, M.U.; Nanaji, K.; Rao, T.N.; Deshpande, A.S. Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors. *J. Power Sources* 2020, 471, 228387.
153. Liu, D.; Zhang, W.; Huang, W. Effect of removing silica in rice husk for the preparation of activated carbon for supercapacitor applications. *Chin. Chem. Lett.* 2019, 30, 1315–1319.
154. Zhang, J.; Gong, L.; Sun, K.; Jiang, J.; Zhang, X. Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application. *J. Solid State Electrochem.* 2012, 16, 2179–2186.
155. Khan, A.; Senthil, R.A.; Pan, J.; Sun, Y.; Liu, X.; Pan, Y. Hierarchically porous biomass carbon derived from natural withered rose flowers as high-performance material for advanced supercapacitors. *Batter. Supercaps* 2020, 3, 731–737.
156. Li, X.; Xing, W.; Zhuo, S.; Zhou, J.; Li, F.; Qiao, S.Z.; Lu, G.Q. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 1118–1123.
157. Gao, Y.; Li, L.; Jin, Y.; Wang, Y.; Yuan, C.; Wei, Y.; Chen, G.; Ge, J.; Lu, H. Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor. *Appl. Energy* 2015, 153, 41–47.
158. Teo, E.Y.L.; Muniandy, L.; Ng, E.-P.; Adam, F.; Mohamed, A.R.; Jose, R.; Chong, K.F. High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta* 2016, 192, 110–119.
159. Song, J.; Shen, W.; Wang, J.; Fan, W. Hierarchical Porous Carbons Derived from Renewable Poplar Anthers for High-Performance Supercapacitors. *ChemElectroChem* 2018, 5, 1451–1458.
160. Xu, B.; Chen, Y.; Wei, G.; Cao, G.; Zhang, H.; Yang, Y. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 124, 504–509.
161. Luo, J.; Zhang, H.; Zhanga, Z.; Yua, J.; Yangab, Z. In-built template synthesis of hierarchical porous carbon microcubes from biomass toward electrochemical energy storage. *Carbon* 2019, 155, 1–8.
162. Okonkwo, C.A.; Lv, T.; Hong, W.; Li, G.; Huang, J.; Deng, J.; Jia, L.; Wu, M.; Liu, H.; Guo, M. The synthesis of microporous carbon derived from nitrogen-rich spirulina extract impregnated castor shell based on biomass self-doping for highly efficient supercapacitor electrodes. *J. Alloys Compd.* 2020, 825, 154009.
163. Li, Y.; Zhang, D.; Zhang, Y.; He, J.; Wang, Y.; Wang, K.; Xu, Y.; Li, H.; Wang, Y. Biomass-derived microporous carbon with large micropore size for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* 2020, 448, 227369.
164. Chen, H.; Wang, G.; Chen, L.; Dai, B.; Yu, F. Three-dimensional honeycomb-like porous carbon with both interconnected hierarchical porosity and nitrogen self-doping from cotton seed husk for supercapacitor electrode. *Nanomaterials* 2018, 8, 412.
165. Tian, X.; Ma, H.; Li, Z.; Yan, S.; Ma, L.; Yu, F.; Wang, G.; Guo, X.; Ma, Y.; Wong, C. Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors. *J. Power Sources* 2017, 359, 88–96.
166. Peng, C.; Yan, X.B.; Wang, R.T.; Lang, J.W.; Ou, Y.J.; Xue, Q.J. Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochim. Acta* 2013, 87, 401–408.
167. Balathanigaimani, M.S.; Shim, W.G.; Lee, M.J.; Kim, C.; Lee, J.W.; Moon, H. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 868–871.
168. Sun, Y.; Xue, J.; Dong, S.; Zhang, Y.; An, Y.; Ding, B.; Zhang, T.; Dou, H.; Zhang, X. Biomass-derived porous carbon electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Sci.* 2020, 55, 5166–5176.

169. Ahmad, M.; Usman, A.R.; Al-Faraj, A.S.; Abduljabbar, A.; Ok, Y.S.; Al-Wabel, M.I. Date palm waste-derived biochar composites with silica and zeolite: Synthesis, characterization and implication for carbon stability and recalcitrant potential. *Environ. Geochem. Health* 2019, 41, 1687–1704.
170. Lim, Y.S.; Lai, C.W.; Abd Hamid, S.B. Porous 3D carbon decorated Fe₃O₄ nanocomposite electrode for highly symmetrical supercapacitor performance. *RSC Adv.* 2017, 7, 23030–23040.
171. Norouzi, O.; Pourhosseini, S.E.M.; Naderi, H.R.; Di Maria, F.; Dutta, A. Integrated hybrid architecture of metal and biochar for high performance asymmetric supercapacitors. *Sci. Rep.* 2021, 11, 1–13.
172. Sharma, K.; Arora, A.; Tripathi, S.K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *J. Energy Storage* 2019, 21, 801–825.
173. Pourhosseini, S.; Norouzi, O.; Naderi, H.R. Study of micro/macro ordered porous carbon with olive-shaped structure derived from *Cladophora glomerata* macroalgae as efficient working electrodes of supercapacitors. *Biomass Bioenergy* 2017, 107, 287–298.
174. Pourhosseini, S.E.M.; Norouzisafarsi, O.; Salimi, P.; Naderi, H.R. Synthesis of a novel interconnected 3D pore network algal biochar constituting iron nanoparticles derived from a harmful marine biomass as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 4746–4758.
175. Zhi, M.; Xiang, C.; Li, J.; Li, M.; Wu, N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review. *Nanoscale* 2013, 5, 72–88.
176. Thomas, D.; Fernandez, N.B.; Mullassery, M.D.; Surya, R. Iron oxide loaded biochar/polyaniline nanocomposite: Synthesis, characterization and electrochemical analysis. *Inorg. Chem. Commun.* 2020, 119, 108097.
177. Borenstein, A.; Hanna, O.; Attias, R.; Luski, S.; Brousse, T.; Aurbach, D. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 12653–12672.
178. Li, X.; Zhou, J.; Li, X.; Xin, M.; Cai, T.; Xing, W.; Chai, Y.; Xue, Q.; Yan, Z. Bifunctional petaloid nickel manganese layered double hydroxides decorated on a freestanding carbon foam for flexible asymmetric supercapacitor and oxygen evolution. *Electrochim. Acta* 2017, 252, 275–285.
179. Anjali, J.; Jose, V.K.; Lee, J.-M. Carbon-based hydrogels: Synthesis and their recent energy applications. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 15491–15518.
180. Tan, S.; Kraus, T.J.; Li-Oakey, K.D. Understanding the supercapacitor properties of electrospun carbon nanofibers from Powder River Basin coal. *Fuel* 2019, 245, 148–159.
181. Deng, Y.; Ji, Y.; Wu, H.; Chen, F. Enhanced electrochemical performance and high voltage window for supercapacitor based on multi-heteroatom modified porous carbon materials. *Chem. Commun.* 2018, 55, 1486–1489.
182. Karamanova, B.; Stoyanova, R.; Shipochka, M.; Girginov, C. On the cycling stability of biomass-derived carbons as electrodes in supercapacitors. *J. Alloys Compd.* 2019, 803, 882–890.
183. Yu, X.; Zhao, J.; Lv, R.; Liang, Q.; Zhan, C.; Bai, Y.; Huang, Z.-H.; Shen, W.; Kang, F. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon nanosheets with hierarchical porosity for high performance supercapacitors and lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 18400–18405.
184. Li, J.; Liu, K.; Gao, X.; Yao, B.; Huo, K.; Cheng, Y.; Cheng, X.; Chen, D.; Wang, B.; Sun, W.; et al. Oxygen- and nitrogen-enriched 3D porous carbon for supercapacitors of high volumetric capacity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 24622–24628.
185. Lian, J.; Xiong, L.; Cheng, R.; Pang, D.; Tian, X.; Lei, J.; He, R.; Yu, X.; Duan, T.; Zhu, W. Ultra-high nitrogen content biomass carbon supercapacitors and nitrogen forms analysis. *J. Alloys Compd.* 2019, 809, 151664.

186. Lyu, L.; Seong, K.-D.; Ko, D.; Choi, J.; Lee, C.; Hwang, T.; Cho, Y.; Jin, X.; Zhang, W.; Pang, H.; et al. Recent development of biomass-derived carbons and composites as electrode materials for supercapacitors. *Mater. Chem. Front.* 2019, 3, 2543–2570.
187. Lai, F.; Miao, Y.-E.; Zuo, L.; Lu, H.; Huang, Y.; Liu, T. Biomass-Derived Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Network: A Facile Template for Decoration of Ultrathin Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets as High-Performance Asymmetric Supercapacitor Electrode. *Small* 2016, 12, 3235–3244.
188. Deng, S.; Ai, C.; Luo, M.; Liu, B.; Zhang, Y.; Li, Y.; Lin, S.; Pan, G.; Xiong, Q.; Liu, Q.; et al. Coupled biphasic (1T-2H)-MoSe₂ on mold spore carbon for advanced hydrogen evolution reaction. *Small* 2019, 15, 1901796.
189. Yu, F.; Li, S.; Chen, W.; Wu, T.; Peng, C. Biomass-derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Overview and perspectives. *Energy Environ. Mater.* 2019, 2, 55–67.
190. Vijayakumar, M.; Sankar, A.B.; Rohita, D.S.; Rao, T.N.; Karthik, M. Conversion of biomass waste into high performance supercapacitor electrodes for real-time supercapacitor applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 17175–17185.
191. Chen, D.; Yang, L.; Li, J.; Wu, Q. Effect of Self-Doped Heteroatoms in Biomass-Derived Activated Carbon for Supercapacitor Applications. *ChemistrySelect* 2019, 4, 1586–1595.
192. Sankar, S.; Ahmed, A.T.A.; Inamdar, A.I.; Im, H.; Bin Im, Y.; Lee, Y.; Kim, D.Y.; Lee, S. Biomass-derived ultrathin mesoporous graphitic carbon nanoflakes as stable electrode material for high-performance supercapacitors. *Mater. Des.* 2019, 169, 107688.
193. Huang, S.; Ding, Y.; Li, Y.; Han, X.; Xing, B.; Wang, S. Nitrogen and Sulfur Co-doped Hierarchical Porous Biochar Derived from the Pyrolysis of Mantis Shrimp Shell for Supercapacitor Electrodes. *Energy Fuels* 2021, 35, 1557–1566.
194. Norouzi, O.; Di Maria, F.; Dutta, A. Biochar-based composites as electrode active materials in hybrid supercapacitors with particular focus on surface topography and morphology. *J. Energy Storage* 2020, 29, 101291.
195. Zhou, B.; Sui, Y.; Qi, J.; He, Y.; Meng, Q.; Wei, F.; Ren, Y.; Zhang, X. Synthesis of Ultrathin MnO₂ Nanosheets/Bagasse Derived Porous Carbon Composite for Supercapacitor with High Performance. *J. Electron. Mater.* 2019, 48, 3026–3035.
196. Golmohammadi, F.; Amiri, M. Facile synthesis of nanofiber composite based on biomass-derived material conjugated with nanoparticles of Ni–Co oxides for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020, 31, 2269–2279.
197. Jiang, X.; Shi, G.; Wang, G.; Mishra, P.; Du, J.; Zhang, Y. Fe₂O₃/hemp straw-based porous carbon composite for supercapacitor electrode materials. *Ionics* 2020, 26, 4039–4051.
198. Shang, Z.; An, X.; Zhang, H.; Shen, M.; Baker, F.; Liu, Y.; Liu, L.; Yang, J.; Cao, H.; Xu, Q.; et al. Houttuynia-derived nitrogen-doped hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitor. *Carbon* 2020, 161, 62–70.
199. Raj, F.R.M.S.; Boopathi, G.; Jaya, N.V.; Kalpana, D.; Pandurangan, A. N, S codoped activated mesoporous carbon derived from the Datura metel seed pod as active electrodes for supercapacitors. *Diam. Relat. Mater.* 2019, 102, 107687.
200. Nirosha, B.; Selvakumar, R.; Jeyanthi, J.; Vairam, S. Elaeocarpus tectorius derived phosphorus-doped carbon as an electrode material for an asymmetric supercapacitor. *New J. Chem.* 2019, 44, 181–193.
201. Meng, X.; Jia, S.; Mo, L.; Wei, J.; Wang, F.; Shao, Z. O/N-co-doped hierarchically porous carbon from carboxymethyl cellulose ammonium for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Sci.* 2020, 55, 7417–7431.

202. Wang, Q.; Zhang, Y.; Xiao, J.; Jiang, H.; Hu, T.; Meng, C. Copper oxide/cuprous oxide/hierarchical porous biomass-derived carbon hybrid composites for high-performance supercapacitor electrode. *J. Alloys Compd.* 2018, 782, 1103–1113.
203. Wan, L.; Hu, J.; Liu, J.; Xie, M.; Zhang, Y.; Chen, J.; Du, C.; Tian, Z. Heteroatom-doped porous carbons derived from lotus pollen for supercapacitors: Comparison of three activators. *J. Alloys Compd.* 2020, 859, 158390.
204. Xu, H.; Yan, X.-H.; Meng, Z.; Xue, T.; Li, D.; Fang, G.; Shen, H. Nitrogen-doped mesoporous carbon/poly-o-phenylenediamine composites for high-performance hybrid supercapacitor electrodes. *Mater. Res. Express* 2019, 6, 095601.
205. Wan, L.; Wei, W.; Xie, M.; Zhang, Y.; Li, X.; Xiao, R.; Chen, J.; Du, C. Nitrogen, sulfur co-doped hierarchically porous carbon from rape pollen as high-performance supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta* 2019, 311, 72–82.
206. Wang, Y.; Shao, C.; Qiu, S.; Zhu, Y.; Qin, M.; Meng, Y.; Wang, Y.; Chu, H.; Zou, Y.; Xiang, C. Nitrogen-doped porous carbon derived from ginkgo leaves with remarkable supercapacitance performance. *Diam. Relat. Mater.* 2019, 98, 107475.
207. Lei, W.; Yang, B.; Sun, Y.; Xiao, L.; Tang, D.; Chen, K.; Sun, J.; Ke, J.; Zhuang, Y. Self-sacrificial template synthesis of heteroatom doped porous biochar for enhanced electrochemical energy storage. *J. Power Sources* 2021, 488, 229455.
208. Yang, X.; Jiang, Z.; Fei, B.; Ma, J.; Liu, X. Graphene functionalized bio-carbon xerogel for achieving high-rate and high-stability supercapacitors. *Electrochim. Acta* 2018, 282, 813–821.
209. Yao, L.; Yang, J.; Zhang, P.; Deng, L. In situ surface decoration of Fe₃C/Fe₃O₄/C nanosheets: Towards bi-functional activated carbons with supercapacitance and efficient dye adsorption. *Bioresour. Technol.* 2018, 256, 208–215.
210. Shang, M.; Zhang, J.; Liu, X.; Liu, Y.; Guo, S.; Yu, S.; Filatov, S.; Yi, X. N, S self-doped hollow-sphere porous carbon derived from puffball spores for high performance supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 542, 148697.
211. Gao, X.; Li, X.; Kong, Z.; Xiao, G.; Zhu, Y. Bifunctional 3D n-doped porous carbon materials derived from paper towel for oxygen reduction reaction and supercapacitor. *Sci. Bull.* 2018, 63, 621–628.
212. Ma, G.; Yang, Q.; Sun, K.; Peng, H.; Ran, F.; Zhao, X.; Lei, Z. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. *Bioresour. Technol.* 2015, 197, 137–142.
213. Guan, L.; Pan, L.; Peng, T.; Gao, C.; Zhao, W.; Yang, Z.; Hu, H.; Wu, M. Synthesis of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 8405–8412.
214. Chen, H.; Liu, D.; Shen, Z.; Bao, B.; Zhao, S.; Wu, L. Functional biomass carbons with hierarchical porous structure for supercapacitor electrode materials. *Electrochim. Acta* 2015, 180, 241–251.
215. Zhao, G.; Li, Y.; Zhu, G.; Shi, J.; Lu, T.; Pan, L. Biomass-based N, P, and S self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 12052–12060.

BİNALARIN YETERSİZ DEPREM PERFORMANSI SEBEBİYLE YIKIM-GÜÇLENDİRME KARARLARINDAKİ İNŞAAT MALİYETİ PARAMETRELERİNE YÖNELİK İNCELEMELER

INVESTIGATIONS ON CONSTRUCTION COST PARAMETER IN DEMOLITION-STRENGTHENING DECISIONS DUE TO INSUFFICIENT EARTHQUAKE PERFORMANCE OF BUILDINGS

Tarhan Tuğşah GÜLERDİ

Master Degree Student, Bilecik Seyh Edebali University, Engineering Institute, Department of Civil Engineering, 11000 Bilecik, Turkey

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-5347-8811>

Dr. Öğr. Üye. Özlem ÇALIŞKAN

Assoc. Dr. Civil Engineer, Bilecik Seyh Edebali University, Civil Engineering Faculty, Structural Engineering Department, 11000 Bilecik, Turkey.

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5272-9552>

Dr. Kerem PEKER

Ph.D Structural Engineer, Erdemli Proje ve Müşavirlik Ltd. Şti, İstanbul, Türkiye

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0760-6964>

ÖZET

Deprem öncesinde ve sonrasında mevcut zayıf yapıların yıkılıp yeniden inşa edilmesi veya güçlendirilmesi kararı pek çok parametreye bağlıdır; bunlardan biri de gerçekçi yeniden inşa maliyetinin tahminidir. Sunulan bildiri kapsamında Türkiye'de yaklaşık bina ve inşaat maliyetlerinin yıllık tahmin süreçleri anlatılacak, bakanlıklar tarafından yayınlanan bina maliyetlerinin belirlenmesi süreci incelenecek ve yıllık bina inşaat maliyetlerinin değişimi yayınlanacak. 1995-2023 yılları arası incelenecektir. Bu amaçla 28 yıllık veriler derlenmiş, ilgili yılın döviz bazında tercümesi yapılmış, bugün döviz (\$) ve yerel para birimi (TL) yapılmış, analiz edilmiş ve gerekli düzeltmeler yapılarak grafiklere yorumlanmıştır. Çalışma sonucunda inşaat sektöründeki maliyet değişimlerinden sonuçlar çıkarmak, yeniden inşa veya güçlendirme kararlarının alınmasında tahmin araçları önermek amaçlanmaktadır.

Anahtar kelimeler: inşaat maliyet mühendisliği, deprem performansı, onarım takviyesi maliyeti

ABSTRACT

Before and after the earthquake, the decisions of the existing weak structures to demolish and rebuild or strengthened, depends on many parameters one of which is "the estimation of the realistic reconstruction cost". Within the scope of the paper presented, the yearly estimation processes of the approximate building and construction costs in Turkey will be explained, the process of the determination of the building costs published by the ministries will be examined and the change of annual building construction costs published between 1995 and 2023 will be investigated. For this purpose, 28 years of data were compiled, translated into foreign exchange basis of the relevant year, foreign exchange (\$) and local currency (TL) were made today, analyzed and interpreted to the graphics by making necessary corrections. The objective is to extrapolate outcomes from cost fluctuations within the construction industry, intending to propose forecasting mechanisms for guiding decisions on reconstruction or reinforcement.

Keywords: construction cost engineering, earthquake performance, repair strengthening cost

GİRİŞ

Depremler, dünya çapında milyonlarca insanın yaşamını etkileyen doğal afetlerdir. Özellikle şehirlerde, depremler binalara ve altyapıya zarar vererek toplumları büyük ölçüde etkileyebilir. Bu nedenle, depreme dayanıklı binaların ve şehir dirençliliğinin önemi giderek artmaktadır.

Depreme dayanıklı binaların inşa edilmesi, yapısal mühendislik, malzeme seçimi ve yapı standartlarının gözden geçirilmesini gerektirir. Özellikle deprem bölgelerinde, binanın temel tasarımından çatısına kadar her aşamada depreme karşı dayanıklılığı sağlamak önemlidir.

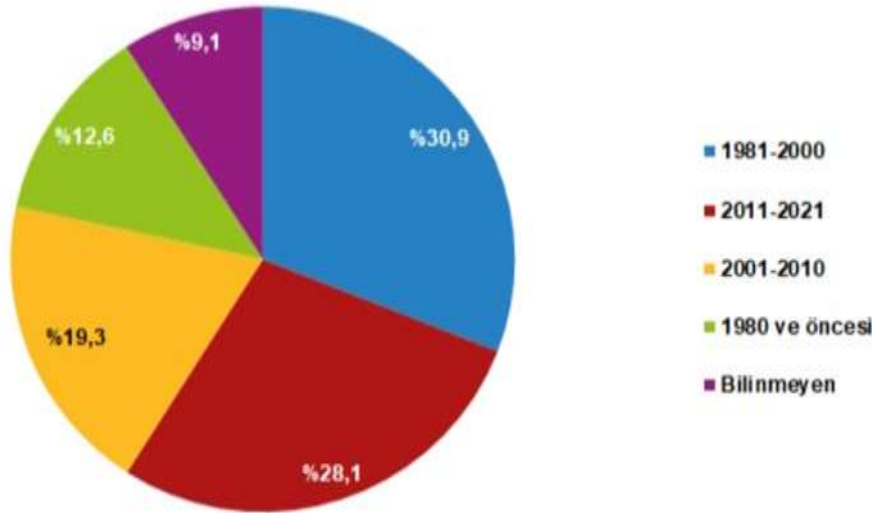
Bina dayanıklılığına ek olarak, şehirlerin deprem sonrası etkilerle başa çıkabilme yeteneği de büyük bir önem taşır. Acil durum planlaması, altyapı güçlendirme çalışmaları ve toplumun bilinçlendirilmesi gibi faktörler, şehirlerin depremlere dirençli olmasını sağlar.

Depreme dayanıklı binaların inşa edilmesi ve şehirlerin dirençliliğinin artırılması, toplumların doğal afetlerle başa çıkma kabiliyetini güçlendirebilir. Bu, sadece mühendislik açısından değil, aynı zamanda toplumsal bilinç ve planlama açısından da büyük önem taşımaktadır.

Türkiye’de, çeşitli dönemlerde farklı yapı standartlarına göre inşa edilmiş birçok bina bulunmaktadır. Özellikle eski yapılar, modern yapı standartlarına uygun olmayabilir ve depreme karşı daha az direnç gösterebilirler.

Milat olarak kabul edilen ve büyük değişikliklerin gerçekleştiği 1998 Türk Deprem Yönetmeliği’nden önce yapıyı tamamlayan binalar depreme karşı daha az direnç göstereceği tahmin edilmektedir. TÜİK’in “Bina ve Konut Nitelikleri Araştırması, 2021” [4] da binalar yapım yıllarına göre gruplandırılmıştır.

Grafik 1. Mevcut Yapı Stokları[4]



TÜİK’in bu çalışmasından da görüleceği gibi halkın yaklaşık %43,5 lik kısmı 2000 yılı öncesinde imalatı tamamlanan binalar olarak gösterilmiştir. Bilinmeyen %9,1 kısımda da 2000 yılı öncesi yapıların olacağı tahmin edildiğinde Türkiye’deki yapı stoğunun büyük bir kısmının 2000 yılı öncesi yapıldığı görülmüştür.

Yine benzer bir çalışma 2017 yılında İBB tarafından İstanbul için yapılmış “2017 Yılı Mahalle Bazlı Bina Sayıları” ve ilçe ilçe bina yaşları tespit edilmiştir. Bu çalışma il genelinde toplanmış ve aşağıdaki grafikteki gibi gruplandırılmıştır.

Grafik 2. İstanbul İli Bina Yapım Yıllarına Göre Mevcut Bina Durumları[3]



Bu çalışmada da görüldüğü üzere 2017 yılındaki verilere göre İstanbul ilinde bulunan yapı stoğunun yaklaşık %69'u 2000 yılı öncesi yapıldığı görülmüştür.

Eski binalar, genellikle eski yapı standartlarına uygun olarak inşa edilmiş olabilirler. Bu durum, deprem dayanıklılığı açısından ciddi sorunlara yol açabilir. Yıkıcı depremler sonrası yapılan incelemelerde, eski binaların deprem etkilerine karşı yetersiz kaldığı ve güçlendirme gerektiği sıkça görülmektedir.

Bu durumun son örneği 6 Şubat 2023 tarihinde meydana gelen Kahramanmaraş Depremlerinde de görülmüştür. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığının paylaştığı tablodan da görüldüğü gibi yıkılan binaların yaklaşık %97'sinin 2000 yılı öncesi yapıldığını göstermiştir.

Tablo 1. Kahramanmaraş Depremi Yıkılan Binaların Yaşları İle İlgili Çalışma[2]

DEPREM AFETİ | 06 ŞUBAT 2023

1999 ÖNCESİ İNŞA EDİLEN HASARLI VE YIKIK YAPILAR

DEPREMDE YIKILAN BİNALAR ÜZERİNDEN YAPILAN ÇALIŞMA (18 ŞUBAT 2023)									
İl Adı	Toplam yapı sayısı	1999 Sonrası İnşa Edilen Yapı Sayısı	1999 Sonrası İnşa Edilen Toplam Yapı Sayısı (% yüzde)	Yıkık Bina Sayısı	Eski Olan Yapı Sayısı	Yeni Olan Yapı Sayısı	Eski Yapı (% yüzde)	Yeni Yapı (% yüzde)	Binalardaki Nüfus
Adana	430.827	139.368	32,3	18	17	1	94,4	5,6	894
Adıyaman	119.307	60.911	51,1	2.742	2.610	132	95,2	4,8	22.934
Diyarbakır	222.463	121.364	54,6	174	174	0	100,0	0,0	1.130
Elazığ	122.386	59.391	48,5	1	1	0	100,0	0,0	6
Gaziantep	307.841	130.875	42,5	2.665	2.571	94	96,5	3,5	12.109
Hatay	351.029	150.280	42,8	5.885	5.755	130	97,8	2,2	45.396
K. Maraş	172.581	76.350	44,2	3.746	3.582	164	95,6	4,4	32.570
Kilis	245.205	112.615	45,9	289	289	0	100,0	0,0	569
Malatya	381.746	250.783	65,7	2.335	2.299	36	98,5	1,5	12.397
Osmaniye	37.501	21.970	58,6	232	227	5	97,8	2,2	1.710
Şanlıurfa	144.452	67.276	46,6	63	63	0	100,0	0,0	341
TOPLAM	2.535.238	1.191.183	%48,4	18.150	17.688	562	%96,9	%3,1	130.056

Yapılarda güçlendirme ihtiyacı, genellikle bina yapısal bütünlüğünü veya dayanıklılığını etkileyen çeşitli faktörlerden kaynaklanır. Bunlar, çevresel etkenler, yapısal kusurlar, eskiyen yapılar veya deprem gibi doğal afetlerin etkileri olabilir.

Bina güçlendirme sebepleri aşağıda kabaca gruplandırılmıştır;

- Yapının Yaşlanması: Eski binaların zamanla yapısal bütünlüklerini kaybetmesi veya malzemelerin dayanıklılığının azalması, güçlendirme gerektirebilir.
- Deprem Riski: Deprem bölgelerinde bulunan yapılar, deprem etkilerine karşı dayanıklı olmayabilir. Bu nedenle, deprem riskini azaltmak için yapısal güçlendirme yapılabilir.
- Kötü İnşaat Kalitesi: Yapım sırasında hatalı malzeme seçimi, yanlış tasarım veya uygulama hataları, yapısal zayıflıklara neden olabilir ve güçlendirme gerektirebilir.
- Yapısal Kusurlar: Yapılan incelemeler sonucunda belirlenen yapısal kusurlar, binanın dayanıklılığını tehlikeye atabilir ve güçlendirme gerektirebilir.

Yapı güçlendirme maliyetleri, birçok değişkene bağlı olarak değişebilir. Güçlendirme maliyetleri, yapının büyüklüğü, yapının mevcut durumu, güçlendirme yöntemi ve kullanılacak malzemeler gibi faktörlere göre değişiklik gösterebilir. İşte yapı güçlendirme maliyetlerini etkileyen bazı ana faktörler:

- Yapının Durumu: Yapının mevcut durumu ve yapılacak güçlendirme miktarı maliyeti belirler. Eğer yapısal hasarlar varsa veya güçlendirme gerektiren belirli bölgeler varsa, bu durum maliyeti artırabilir.
- Güçlendirme Yöntemi: Farklı güçlendirme yöntemleri farklı maliyetlere sahiptir. Bazı yöntemler daha pahalı malzemeler veya işçilik gerektirebilirken, diğer yöntemler daha uygun maliyetli olabilir.
- Malzeme Seçimi: Kullanılacak malzemelerin kalitesi ve maliyeti, toplam güçlendirme maliyetini etkiler. Örneğin, çelik, karbon fiber veya polimer takviyeli malzemeler farklı fiyat aralıklarına sahiptir.
- İşçilik: Güçlendirme sürecinde çalışacak işçilerin sayısı ve kalitesi, maliyeti belirleyen önemli bir faktördür. Uzman ekiplerin ve deneyimli işçilerin işe dahil olması, maliyeti artırabilir.
- Projelendirme ve Tasarım: Güçlendirme projesi ve tasarımı için profesyonel mühendislik hizmetleri alınması maliyetleri artırabilir.
- İzinler ve Denetimler: Güçlendirme süreci sırasında alınması gereken izinler, resmi denetimler ve ilgili kuruluşlarla yapılacak olan iş birlikleri de maliyeti etkileyebilir.

Genel olarak, yapı güçlendirme maliyetleri, yapının durumuna, yapılan güçlendirme miktarına ve kullanılan malzemelere göre değişkenlik gösterir. Her projenin farklı ihtiyaçları ve gereksinimleri olduğundan, yapı güçlendirme maliyetlerinin kesin bir rakam vermek yerine, projenin spesifik özelliklerine göre belirlenmesi daha doğru olacaktır.

2014 yılında Naja, Baytiyeh çalışmalarında farklı yapı güçlendirme yöntemlerine göre ortalama maliyetleri tablo haline getirmişlerdir.

Tablo 2. Ortalama Güçlendirme Maliyetleri[5]

Güçlendirme Yöntemi	Maliyet / m ² (\$)	Açıklama
Çelik çapraz takviye	81	En düşük maliyetli yöntemdir. Bina, uygulama sürecinde kullanılmaya devam edilebilir.
Kolonların genişletilmesi	103	Mimari açıdan görünümü hoş değildir ve uygulama sürecinde binanın kullanımını engeller.
Perde duvar	123	Maliyet açısından avantajlıdır, ancak uygulama sürecinde binanın kullanımını engeller.
Çelik mantolama	154	Pahalı bir yöntemdir. Estetik açıdan avantajlıdır, ancak uygulama sürecinde binanın kullanımını engeller.
Kolonların lifli polimer sargı ile sarılması	196	En pahalı ve estetik olarak en çok tercih edilen yöntemdir. Uygulama sürecinde binanın kullanımını engellemez.

Kaynak: Naja, Baytiyeh, 2014: 163.

Bir yapının güçlendirme veya yıkım kararının alınmasında maliyet belirleyici bir değişkendir. Yapıda deprem hasarı veya güçlendirme ihtiyacı var ise yapı güçlendirme maliyetleri ve yapım maliyetleri hesaplanmalıdır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki felaket yardım çabalarını koordine etme sorumluluğu resmi olarak 1979 yılında Federal Acil Durum Yönetimi Ajansı'nın (FEMA) düzenlemeleri aracılığıyla yasal olarak belirlendi. Bu düzenlemeler, bir felaket tarafından etkilenen herhangi bir tesisin onarılması veya yenilenmesi konusunda bilinen %50 Kuralı'nı [1] açıklar.

FEMA'nın %50 Kuralı'nın [1] ve ilgili düzenlemelerinin özeti şu şekildedir:

Onarımların maliyeti, tesisin yerine koyma maliyetinin yarısından az veya eşitse ve bina kodları ve standartlarında belirtilen zorunlu inşaat gereksinimleri gerekmiyorsa, sadece felaket tarafından oluşan hasar onarılacaktır.

Onarımların maliyeti, yerine koyma maliyetinin yarısından az veya eşitse ve bina kodları ve standartlarında zorunlu inşaat gereksinimleri belirtilmişse, felaket tarafından oluşan hasarın yanı sıra bu zorunlu inşaatlar da, toplam maliyetin yerine koyma maliyetinin %50 ile %100 arasında olması durumunda gerçekleştirilecektir.

Onarımların maliyeti yerine koyma maliyetinin yarısından fazla olmamakla birlikte, bina kodları ve standartlarında belirtilen zorunlu inşaat gereksinimleri bulunuyorsa ve toplam maliyet yerine koyma maliyetinin %100'ünü aşıyorsa, yukarıda belirtilen ikinci durum veya yapıyı tamamen yenileme/değişirme seçeneklerinden herhangi biri seçilebilir. Ancak her iki durumda da maliyetler yerine koyma değerini aşmayacak şekilde sınırlı olacaktır.

Bu yönergeler, onarım maliyetlerine ve gerekli inşaat gereksinimlerine dayalı olarak uygun adımların atılmasını sağlarken, hasar görmüş tesislerin yerine konmasıyla ilgili masrafları da göz önünde bulundurur.

Eğer tamir maliyeti yerine koyma maliyetinin yarısını aşarsa, yapıyı yenilemek mümkün olacaktır. Başvuru sahibi, 2. durumda açıklanan senaryoyu seçme seçeneğine sahiptir. Bu durumda, yenileme veya tamir için hangi maliyetin daha düşük olduğu, o maliyet olarak kabul edilecektir.

Yine aynı şekilde Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği bakanlığı tarafından belirlenen onarım/yenileme maliyet oranı mevcuttur. Bu oran bakanlık tarafından %40 olarak belirlenmiştir.

Yapının onarım/yenileme kararı verilirken hesaplanması gereken en önemli değişken yeniden yapım maliyetleridir. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği bakanlığı her sene bina sınıflarına göre m2 maliyetlerini yayınlamaktadır. Bu çalışmada ise birim maliyetler TÜFE ve CPI enflasyonlarına göre yıllara safi karşılaştırmalar yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Öncelikle 1995 yılından itibaren TL/USD oranları yılın başında, ortasında ve sonunda olmak üzere belirlenmiş ve bir sonraki yıla bağlı olarak her yıl için ortalama bir değer hesaplanmıştır.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

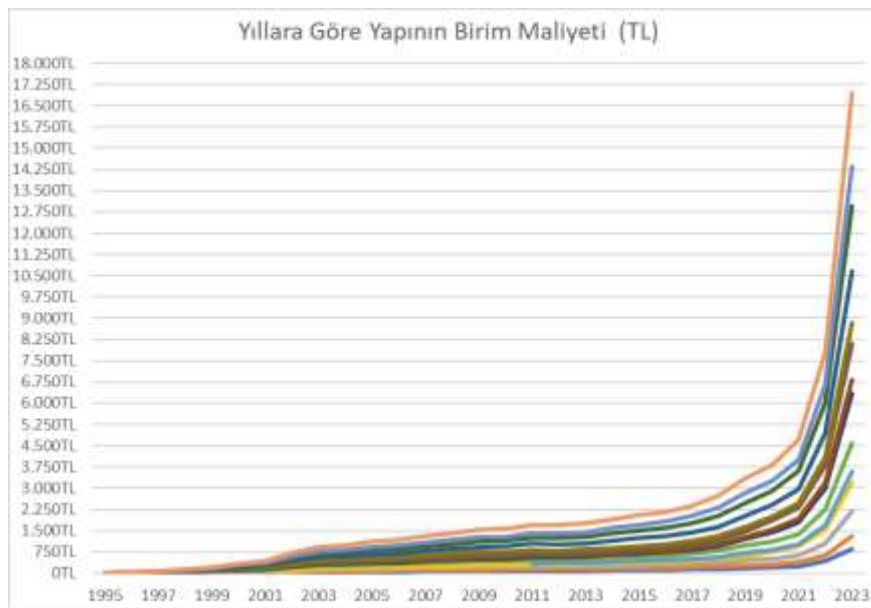
Tablo 3. Yıllık Ortalama TL/USD Oranları

YILLIK ORTALAMA TL/USD HESABI											
1995		2000		2005		2010		2015		2020	
1 OCAK	38.765,00	1 OCAK	543.401,00	1 OCAK	1,35	1 OCAK	1,49	1 OCAK	2,35	1 OCAK	5,95
1 HAZİRAN	42.740,00	1 HAZİRAN	617.665,00	1 HAZİRAN	1,36	1 HAZİRAN	1,58	1 HAZİRAN	2,68	1 HAZİRAN	6,82
ORTALAMA	45.952,00	ORTALAMA	626.712,00	ORTALAMA	1,35	ORTALAMA	1,50	ORTALAMA	2,72	ORTALAMA	7,02
HESAPLANAN ORT	49.282,50	HESAPLANAN ORT	606.695,00	HESAPLANAN ORT	1,35	HESAPLANAN ORT	1,52	HESAPLANAN ORT	2,64	HESAPLANAN ORT	6,69
ALINAN DEĞER	45.952,00	ALINAN DEĞER	626.712,00	ALINAN DEĞER	1,35	ALINAN DEĞER	1,50	ALINAN DEĞER	2,72	ALINAN DEĞER	5,95
1996		2001		2006		2011		2016		2021	
1 OCAK	59.800,00	1 OCAK	675.004,00	1 OCAK	1,35	1 OCAK	1,55	1 OCAK	2,92	1 OCAK	7,43
1 HAZİRAN	78.161,00	1 HAZİRAN	1.162.108,00	1 HAZİRAN	1,54	1 HAZİRAN	1,60	1 HAZİRAN	2,96	1 HAZİRAN	8,52
ORTALAMA	81.795,50	ORTALAMA	1.231.322,05	ORTALAMA	1,44	ORTALAMA	1,68	ORTALAMA	3,02	ORTALAMA	8,87
HESAPLANAN ORT	83.922,50	HESAPLANAN ORT	1.060.757,00	HESAPLANAN ORT	1,38	HESAPLANAN ORT	1,73	HESAPLANAN ORT	3,22	HESAPLANAN ORT	10,40
ALINAN DEĞER	59.800,00	ALINAN DEĞER	675.004,00	ALINAN DEĞER	1,35	ALINAN DEĞER	1,55	ALINAN DEĞER	2,92	ALINAN DEĞER	7,43
1997		2002		2007		2012		2017		2022	
1 OCAK	108.045,00	1 OCAK	1.446.510,00	1 OCAK	1,41	1 OCAK	1,91	1 OCAK	3,53	1 OCAK	13,36
1 HAZİRAN	140.390,00	1 HAZİRAN	1.419.708,00	1 HAZİRAN	1,33	1 HAZİRAN	1,84	1 HAZİRAN	3,57	1 HAZİRAN	16,44
ORTALAMA	152.804,88	ORTALAMA	1.513.102,41	ORTALAMA	1,31	ORTALAMA	1,80	ORTALAMA	3,65	ORTALAMA	16,58
HESAPLANAN ORT	157.072,50	HESAPLANAN ORT	1.544.447,00	HESAPLANAN ORT	1,29	HESAPLANAN ORT	1,85	HESAPLANAN ORT	3,65	HESAPLANAN ORT	16,05
ALINAN DEĞER	108.045,00	ALINAN DEĞER	1.446.510,00	ALINAN DEĞER	1,41	ALINAN DEĞER	1,91	ALINAN DEĞER	3,53	ALINAN DEĞER	13,36
1998		2003		2008		2013		2018		2023	
1 OCAK	206.100,00	1 OCAK	1.642.384,00	1 OCAK	1,17	1 OCAK	1,79	1 OCAK	3,78	1 OCAK	18,73
1 HAZİRAN	257.170,00	1 HAZİRAN	1.434.096,00	1 HAZİRAN	1,22	1 HAZİRAN	1,87	1 HAZİRAN	4,49	1 HAZİRAN	19,99
ORTALAMA	262.232,98	ORTALAMA	1.500.269,07	ORTALAMA	1,30	ORTALAMA	1,91	ORTALAMA	4,82	ORTALAMA	19,13
HESAPLANAN ORT	260.165,00	HESAPLANAN ORT	1.522.475,50	HESAPLANAN ORT	1,34	HESAPLANAN ORT	1,96	HESAPLANAN ORT	4,53	HESAPLANAN ORT	
ALINAN DEĞER	206.100,00	ALINAN DEĞER	1.642.384,00	ALINAN DEĞER	1,17	ALINAN DEĞER	1,79	ALINAN DEĞER	3,78	ALINAN DEĞER	18,73
1999		2004		2009		2014		2019			
1 OCAK	314.230,00	1 OCAK	1.402.567,00	1 OCAK	1,52	1 OCAK	2,14	1 OCAK	5,29		
1 HAZİRAN	404.493,00	1 HAZİRAN	1.492.502,00	1 HAZİRAN	1,54	1 HAZİRAN	2,10	1 HAZİRAN	5,93		
ORTALAMA	422.152,48	ORTALAMA	1.429.201,65	ORTALAMA	1,55	ORTALAMA	2,19	ORTALAMA	5,68		
HESAPLANAN ORT	428.466,50	HESAPLANAN ORT	1.375.583,50	HESAPLANAN ORT	1,52	HESAPLANAN ORT	2,23	HESAPLANAN ORT	5,62		
ALINAN DEĞER	314.230,00	ALINAN DEĞER	1.402.567,00	ALINAN DEĞER	1,52	ALINAN DEĞER	2,14	ALINAN DEĞER	5,29		

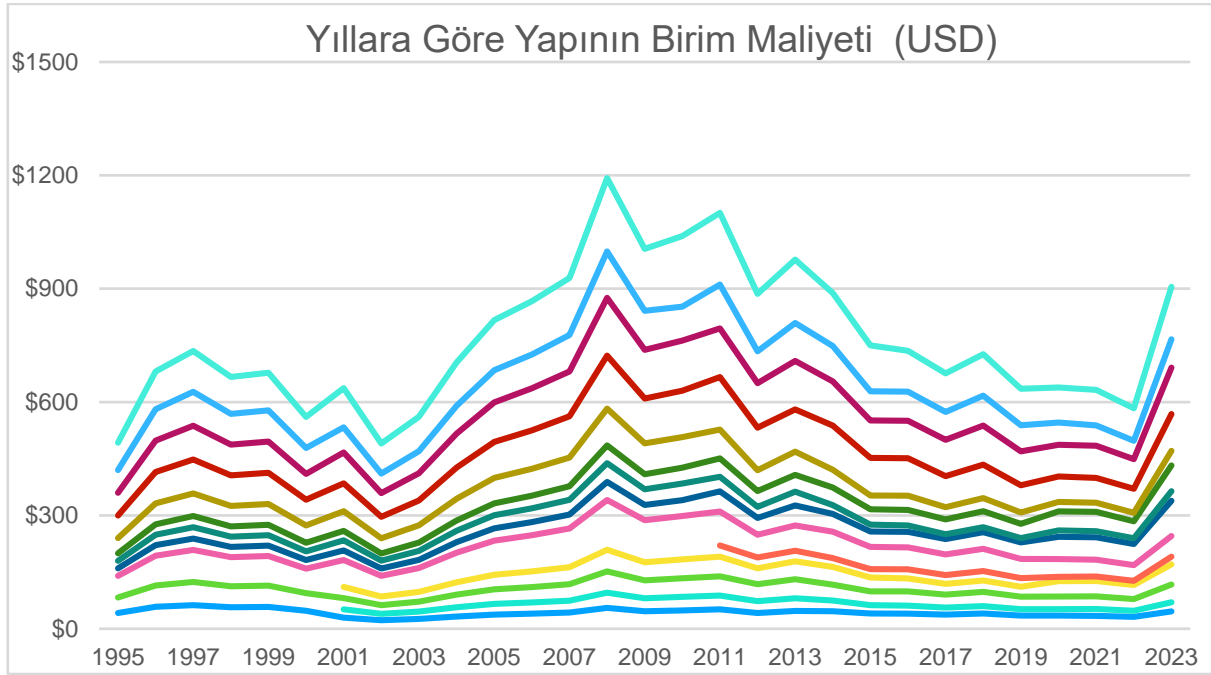
Daha sonra Bakanlık tarafından her yıl açıklanan yapı birim fiyatları, önceki aşamada alınan TL/USD değeri üzerinden USD'ye çevrilmiştir.

Yıllara göre yapıların yapım maliyetleri verileri hem TL hem de USD cinsinden grafik haline getirilmiştir.

Grafik 3. Yıllara Göre Yapı Birim Maliyetleri(TL)

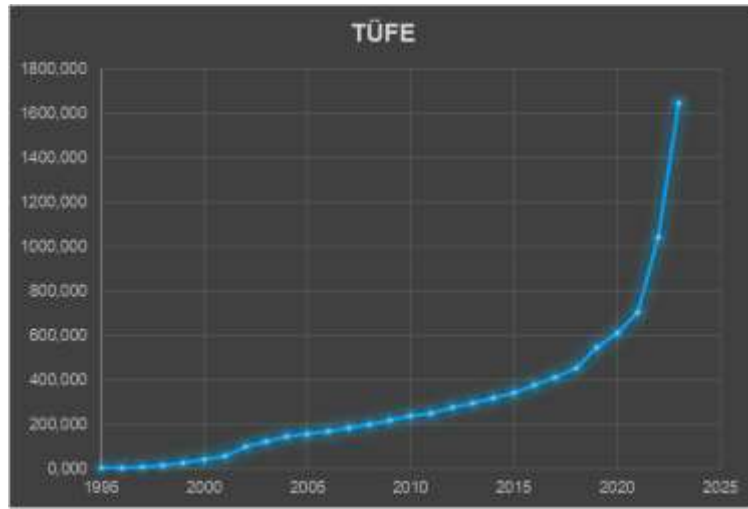


Grafik 4. Yıllara Göre Yapı Birim Maliyetleri(USD)

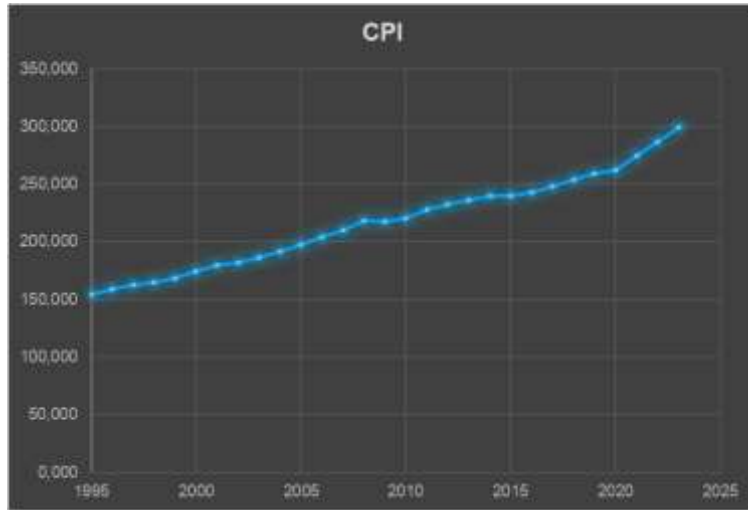


Bu birim maliyet değişimleri malzeme veya işçilik fiyatlarının değişmesinden kaynaklı olduğu düşünüldüğünden yıllara bağlı TL değer değişimini ifade eden TÜFE ve doların değişimini ifade eden CPI değerlerinin yıllara bağlı değişimleri incelemiştir.

Grafik 5. Yıllara Göre TÜFE Endeksi Değişimi

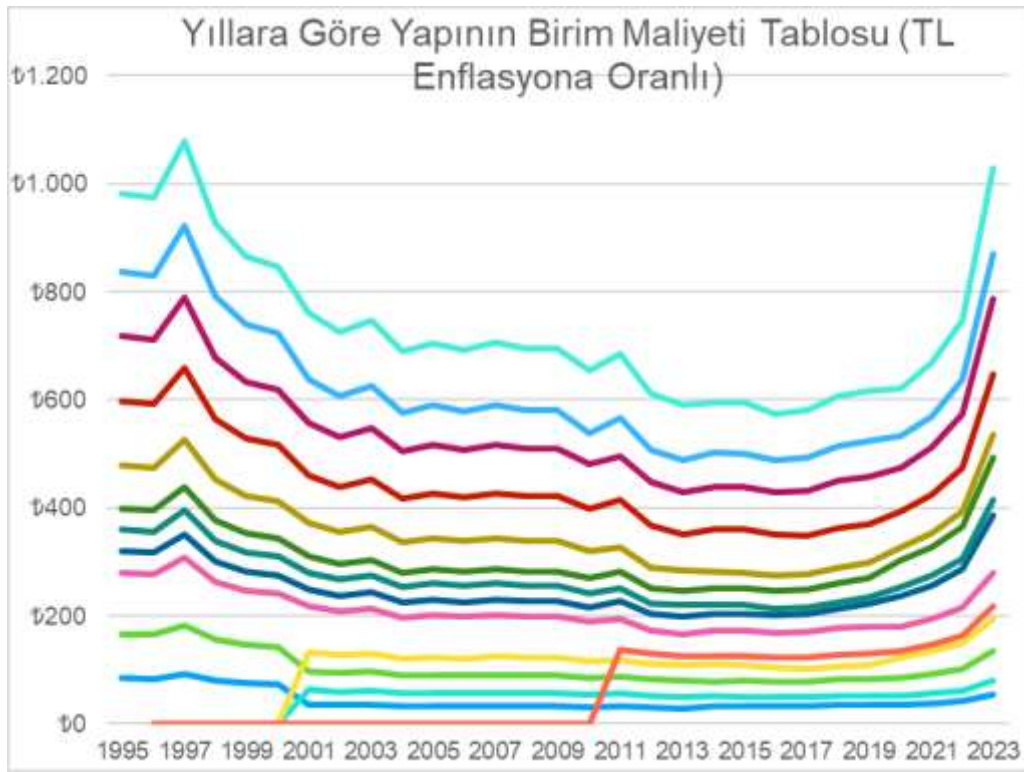


Grafik 6. Yıllara Göre CPI Endeksi Değişimi

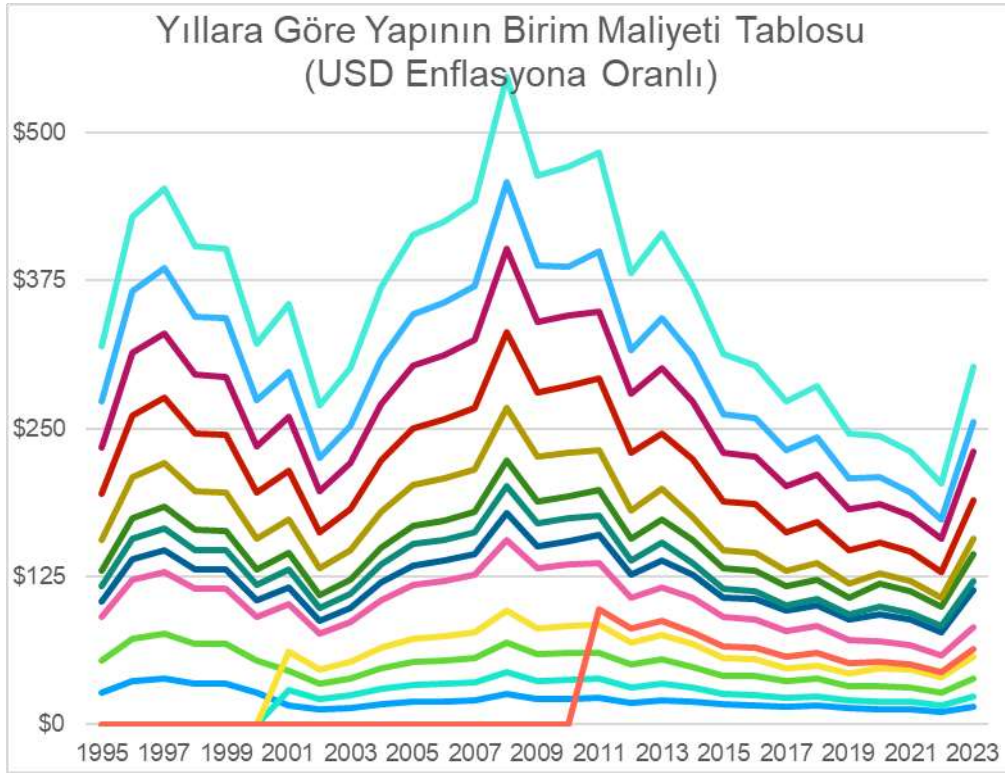


Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği bakanlığı tarafından yayınlanan yapı birim maliyetleri Türk lirası ve dolar cinsinden kendilerine ait TÜFE ve CPI değerlerine oranlanmış ve ilgili grafikler oluşturulmuştur.

Grafik 7. Yıllara Göre Yapının Birim Maliyeti Tablosu (TL Enflasyona Oranlı)



Grafik 8. Yıllara Göre Yapının Birim Maliyeti Tablosu (USD Enflasyona Oranlı)



Yapının yapım veya yıkılma kararı için tutan maliyetin sadece baştaki maliyeti değil, yaşam boyu maliyeti göz önüne alınmalıdır. Örneğin bugün alınacak bir FRP ile güçlendirme kararının 10 yıl sonra oluşabilecek olası bir bakım maliyeti de o günkü değerinin bugünkü maliyetine eklenmesiyle değerlendirilmelidir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Yukardaki tablolarda 29 yıllık verinin Türk Lirası ve Dolar bazında yapısal maliyetin değişimi gösterilmiştir. Bu verilere ilk bakıldığında değişimin ani ve dengesiz olduğu görülmüştür. Bu değerler enflasyondan arındırıldığında saçılımının azaldığı ve belirli bir değer çevresine yerleştiği görülmüştür. Bu da yıllara bağlı maliyetlerin bu tip maliyet analizlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

İlerleyen aşamalarda bu maliyetlerin ortalama değerleri çıkartılmalı ve saçılım değerleri dikkate alınarak belirli güvenlik oranlarıyla birlikte örneğin %95 güvenlikli değer şeklinde öneri değerler ortaya konulmalıdır. Yapı sınıfına bağlı olarak yapılacak fayda-maliyet analizlerinde bu değerler esas alınmalıdır.

Güçlendirme-Yıkım kararı bu çalışmadaki süzölmüş veriler ile birlikte Fayda-Maliyet analizi yapıldıktan sonra verilmelidir. Örneğin deprem riski olmayan bir bölgede yıkım veya güçlendirme gereken bir durumda alınacak kararda riskler değerlendirilmeli ve buna göre bir karar alınmalıdır.

Sonuç olarak, Fayda-Maliyet Analizi, deprem güçlendirmesi için karar vermede faydalı bir yöntemdir. Farklı güçlendirme alternatiflerinin, yıkım ve yeniden inşa seçeneğinin maliyetlerini ve faydalarını değerlendirmeye ve karşılaştırmaya yardımcı olabilir. Fayda-Maliyet Analizi ayrıca belirsizlik ve risk analizini, hassasiyet ve senaryo analizini içerebilir, böylece gelecekteki olayların ve sonuçların değişkenliği ve öngörülemezliğini dikkate alabilir.

Bu çalışmadaki süzölmüş veriler ile birlikte Fayda-Maliyet Analizi 'nin uygulanmasıyla, yapıların deprem güçlendirmesi için en ekonomik ve toplumsal açıdan tercih edilen alternatif seçilebilir.

Güncel yönetmelik ve standartlar gereği yeniden yapımda kullanılan %40 [2] veya FEMA tarafından önerilen %50 kurallarıma[1] bir alternatif olarak Fayda-Maliyet Analizi yöntemi kullanılabilir.

Güçlendirilmesine karar verilen bir binada sonradan ekstra maliyetle karşılaşma riski bu yöntemle birlikte ortadan kalkmış olacaktır.

Özetle doğru karar alabilmek için doğru bir maliyet analizi yapılmalıdır. Bu çalışmada maliyet analizlerinin bazını oluşturacak kamu inşaat yapım maliyetlerinin yıllara bağlı değişimi incelenmiş ve veri olarak süzülerek bu veriler işlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] FEMA, 9524.4 Repair vs. Replacement of a Facility Under 44 CFR §206.226(f) (The 50% Rule), 2009.

[2] <https://csb.gov.tr/>

[3] <https://data.ibb.gov.tr/dataset/mahalle-bazli-bina-analiz-verisi>

[4] <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bina-ve-Konut-Nitelikleri-Arastirmasi-2021-45870>

[5] Naja, Baytiyeh, 2014:163.

Tankut, T., Ersoy, E., Özcebe, G. ve Canbay, E., Betonarme Yapıların Onarımı ve Güçlendirilmesi İçin Kullanılan Yöntemler (Kitapta Bölüm), Bizim Büro Basımevi, Ankara, 2008.

A. H. Mutlu, Mevcut Yapıların Güçlendirilmesi ya da Yıkılmasına Karar Verilmesi Aşamasında Göz Önüne Alınması Gereken Kriterler, 3. Türkiye Deprem Mühendisliği ve Sismoloji Konferansı, İzmir, 2015.

M. Arıkan, H. Sucuoğlu, ve G. Macit, Economic assesment of these is mic-retrofitting of low-cost apartment buildings, Journal of Earthquake Engineering 9:4, 577-584, 2005

THE CONCEPT of SUSTAINABILITY and SUSTAINABLE CLASSIFICATION SYSTEMS

Ali ALHRAISHAWI¹

²Assist Lecture, University of Misan, College of Engineering, Department of Civil Engineering, Maysan, Iraq

¹ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4099-9042>

Mustafa ÖZTÜR²

¹Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas, Türkiye

²ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8825-6283>

Şükrü ASLAN³

³Prof. Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

³ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8735-8029>

ABSTRACT

As a result of the continuously increasing population growth, it has led to an increase in the number of traditional buildings and thus increased consumption of natural resources, especially increased energy and water consumption. Scientific evidence has long demonstrated the growing problems related to pollution and climate change. A large portion of carbon emissions arise from several activities such as construction, industry, agriculture, and others. According to estimates, a quarter of the world's population will face a water crisis and a rise in temperatures due to an increase in the generation of greenhouse gases, and perhaps in the coming years, if thoughtful environmental solutions are not available, there will be a significant deficit in securing water and energy supplies. Therefore, applying the concept of sustainability is for Balancing social, economic and environmental needs. Therefore, several systems specialized in sustainable classification have emerged in order to evaluate the environmental impact of projects and create a safe society from an economic and environmental perspective. The aim of this literary paper is to identify some sustainable classification systems in reducing energy and water consumption and relying on green construction for a safe environment for future generations.

Keywords: CO2 emission , sustainability, LEED, BREAM

INTRODUCTION

Over 50% of people on earth currently reside in cities as a result of rapid urbanization; by 2050, this percentage will have increased to 69%. Existing cities account for over 70% of the world's carbon dioxide emissions and are to blame for the depletion of natural resources and agricultural land. Figure 1 illustrates how urban population growth is outpacing rural population growth[Ameen et al.,2015]. Cities of all sizes contribute to the economic development of their respective nations and regions. They still have an impact on the market for natural resources and fossil fuel-based energy. Because of the global energy infrastructure's inherent inertia, it is anticipated that fossil fuel dependence will increase in the near future before phase-out policies start to actually make a difference. According to estimates, emerging economies—particularly those in China, India, and the Middle East—are mostly to blame for the rise in energy demand[Ameen et al.,2015; IEA,2013]. There are significant environmental effects (ozone layer depletion, global warming, acid rains, etc.) associated with the world's increasing energy demand. Buildings consume between 30 and 40 percent of the energy used in developed nations. Over

80% of anthropogenic greenhouse gas emissions in 2008 were attributable to the sharp increase in carbon dioxide emissions that followed the combustion of fossil fuels.

The increasing population leads to a greater need for buildings, services, and comfort, which in turn raises the demand for energy. Hence, at the regional, national, and worldwide levels, energy policy now prioritizes energy efficiency in buildings. Demand for environmentally friendly, sustainable buildings is rising as a result of rising energy costs and growing environmental awareness[Asdrubali et al.,2015]. With an estimated 1% annual increase in water consumption globally from 1980 to the present, water demands have increased exponentially over the past few decades. Furthermore, it is predicted that this demand trend will last until 2050, rising by 20–30% from its current level in the coming years.

Due to its close relationship with other urban sustainability issues like urbanization, water quality, social justice, and building energy efficiency, water scarcity in cities is rarely a stand-alone problem. For instance, cities in arid or semi-arid regions frequently deal with the "double evil" of extreme heat stress in the built environment, also referred to as the urban heat island effect, in addition to the possible threat of water scarcity[Wang et al.,2019]. Buildings, which comprise both residential and commercial structures, accounted for nearly 20% of global energy consumption in 2018. It is projected that by 1.3% per year, building sectors will account for 22% of global energy consumption by the year 2050. Developing nations are mostly to blame for the rise in building energy consumption because of increased energy demand brought on by more intense urbanization, better access to electricity, and higher income levels. Greenhouse gas emissions are a well-known issue that permanently alters our environment. The main gas causing this issue, right after steam, is CO₂. There are two primary sources of carbon dioxide production: natural and man-made. The first one has always existed on Earth, but our planet has managed to cope with it admirably[Błaszczyczyński and Król,2015].The human-caused one is the actual issue. It is as a result of people's intense efforts to increase CO₂ levels [Błaszczyczyński and Król,2015]. The construction sector is considered the most important source of greenhouse gas emissions, which is carbon dioxide, due to the increasing and continuous production of traditional concrete to cover the city's needs.

Portland cement is used in conventional construction, and it requires a lot of energy and emits a lot of emissions during production. In light of this, one ton of cement requires 110000 watts of electricity and 60000–130000 g of fuel to produce, translating to CO₂ emissions of roughly 700 kg in Western Europe and 900000–935000 g in China and India per ton and the US. American states[Shen et al.,2014]. Table 1 shows the emissions from regular cement manufacturing.

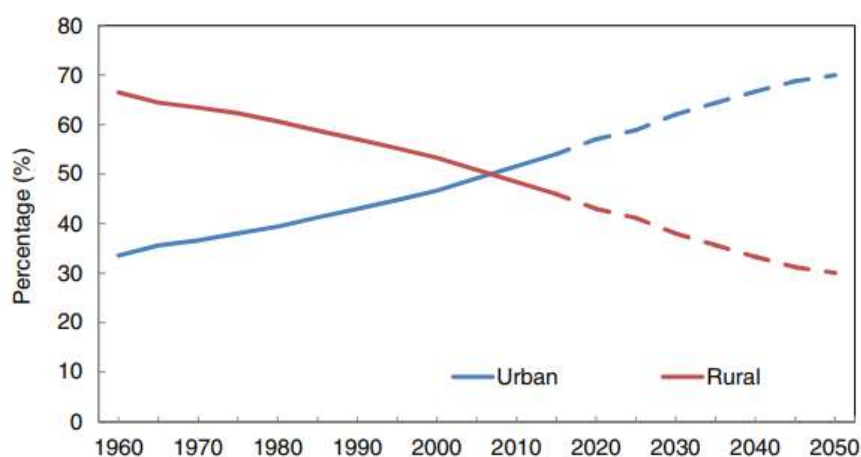


Figure 1. It shows population growth in cities and rural areas

Table 1.Shows greenhouse gas emissions from conventional cement manufacturing[Ma et al.,2016]

Ei			GHGE		
Coal/1160 g	Disel/L 200 mL	Electricity /9740 W	CO2/659000 g	CH4/1300 g	N2O/1600 g

- Ei :Energy input ; GHGE: Greenhouse gas emission

As shown above, the rate of greenhouse gases increases as a result of traditional cement manufacturing. Therefore, we must turn to sustainable classification systems to reduce the emissions of greenhouse gases and reduce energy consumption, as we will see later.

CONCEPT OF SUSTAINABILITY

The Brundtland Commission attempted to establish a connection between environmental stability and economic development with the publication of its report, *Our Common Future*, in 1987. The commonly used definition of sustainable development—“development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs”—was thus supplied by this report[Emas ,2015]. Though a little nebulous, the idea of sustainable development is to maintain economic and social advancement while safeguarding the environment's long-term value; it “provides a framework for integrating environmental policies and development strategies” [United Nations General Assembly, 1987; Emas ,2015]. It suggests that the best solutions will probably continue to be those that satisfy the needs of the community while also being socially and environmentally sustainable, economically and environmentally viable, and equitable[Mensah, 2019]. As a result, as illustrated in Figure 2, three interrelated areas or domains of sustainability are produced, each of which describes the relationships between the environmental, economic, and social aspects of sustainable development[Mensah, 2019].

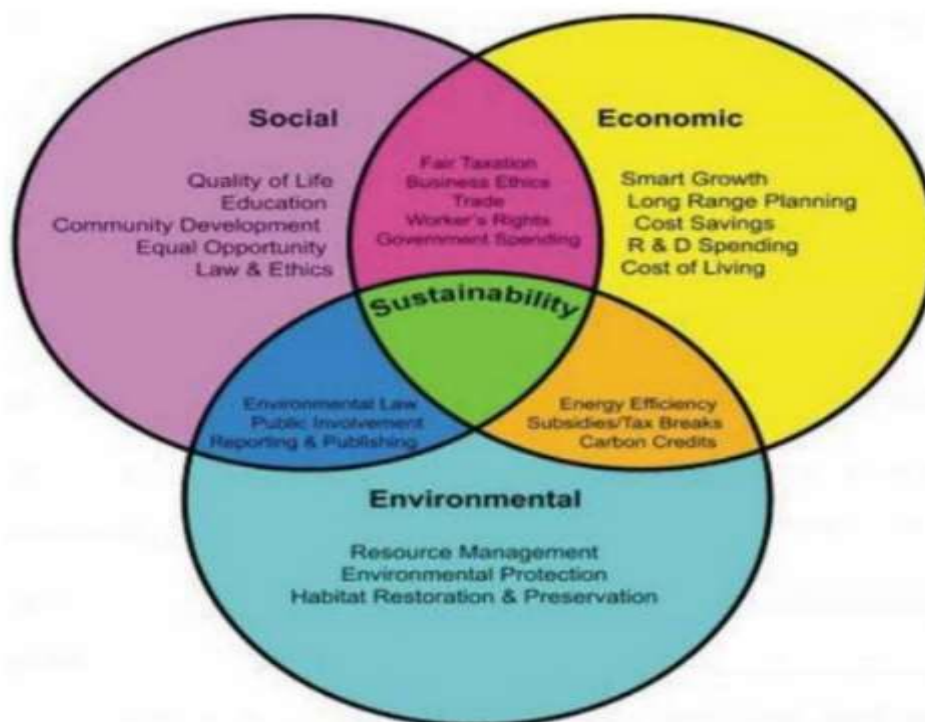


Figure 2. Explains the basic parameters of sustainability represented by the environment, economy and society

Sustainability rating systems

The most popular assessment techniques worldwide are BREEAM and LEED, which are used as a model for choosing the right criteria and how much weight to give each country because they have been modified for use in many different areas[Alyami et al.,2019].

Common characteristics like improved indoor environmental quality, waste reduction, water and material efficiency, energy efficiency, and better operations and maintenance are typically covered by rating systems. It is possible for the emphasis to vary amongst classification systems, though. Numerous studies have been carried out to compare various classification systems or look closely at one particular system. Numerous investigations have been carried out concerning sustainable rating systems, with the LEED and BREEAM systems being the most significant[K H D et al.,2020]. The Building Research Establishment (BRE) has been developing the BREEAM (Building Research Establishment Environmental Assessment Method of Great Britain) system since 1988. It is the first approach for evaluating the performance of green buildings. This voluntary method evaluates the degree of building sustainability based on decisions made in the design stage[Asdrubali et al.,2015]. The most well-known building environmental assessment program is called LEED (Leadership in Energy and Environmental Design, USA), which was established by the U.S. Green Building Council (USGBC): The projects that are registered span 24 nations[Asdrubali et al.,2015].

A set of fundamental criteria and credits forms the foundation of the LEED system. Every credit alludes to one of the subsequent elements. These include environmentally friendly sites, water conservation, energy and atmosphere, resources and materials, indoor air quality, and the process of innovation and design[Azhar et al.,2011]. There are four levels of LEED® certification: LEED®, LEED® Silver, LEED® Gold, and LEED® Platinum. The level of LEED® certification a building earns is determined by the number of points awarded as follows (LEED® Version 2.2): 26-32 points for LEED® certification, 33-38 points for LEED® Silver, and 39-51 points for LEED® Gold , and 52–69 points for LEED® Platinum[Azhar et al.,2011]. In another study, Asdrubali and others mentioned that the number of points a project earns determines the level of certification as shown in Table 2[Asdrubali et al.,2015].

Table 2. Explains the evaluation of sustainable projects based on the type of certification

Type of certification	Score range
N.S	0-30
CC	40-49
SC	50-59
GC	60-79
PC	More than 80

N.S: not certified ; CC: certified certification ;SV:silver certification ; GD : gold certification; PM: platinum certification

The total score for BREEM is determined by taking into account the weighting factor, the number of credits attained in each category, and the available credits. Unrated (<30), passing (≥30), good (≥45), very good (≥55), excellent (≥70), and outstanding (≥85) are the possible classifications for the overall building performance[Roderick et al.,2009].

The comparison of LEED and BREEAM is typically incorrect. Buildings all over the world are certified using both. As a result, the focus percentages of BREEAM and LEED on various topics are displayed in Table 3 [Fawal ,2015].

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Table 3. Factors on which the LEED and BREAM classification systems depend

Rating tool	Site selection %	Water %	Energy %	Materlias %	Indoor air quality%	Innovation%	Facilities managment %
LEED	24.5	5.5	33	13.5	14	6.5	4
BREAM	25.5	2.5	33	13.5	13	6.5	12

IMPLEMENTATION OF SUSTAINABILITY

In order to ensure the building industry has a sustainable future. A multidisciplinary approach covering various aspects like energy conservation, material optimization, waste reduction, pollution and emission control, etc., is advised. Without lowering the positive effects of construction activities, there are numerous ways to regulate and enhance the current nature of construction activities to make them less damaging to the environment. To provide an organization with a competitive edge, environmentally friendly construction methods must be used throughout the life cycle of a building. As previously stated, the three guiding principles of sustainable building design and construction should generally be established first: social, environmental, and economic. These three goals seek to: 1) Resource conservation, 2) Cost efficiency and, 3) Design for Human adaptation as shown in Table 4

Table 4 . Strategy for implementing sustainable design[Akadiri et al.,2012]

Objectives	strategies	Planing
Resourses conservation	Energy Material Water Land use	<ul style="list-style-type: none"> In order to lower a building's energy consumption through decreased solar heat gain or loss, which lowers air conditioning loads, material selection and construction techniques are crucial. In order to achieve thermal and visual comfort within a building and significantly reduce the energy consumption of conventional air conditioning, passive energy design techniques such as natural ventilation, plant landscaping, using water bodies for evaporation and cooling, building orientation, etc. The reduction and recovery of construction waste involves the reuse, recycling, storage, and disposal of the waste. In contrast to wastewater, which requires more extensive treatment, gray water is produced by actions like hand washing. Water for decorative plants or toilet cleaning can be obtained by recycling it within the building. Reducing filling consumption and improving building aesthetics are two major benefits of the low-water-demand landscaping design.
Cost efficiency	Initial cost Cost in use Recovery cost	<ul style="list-style-type: none"> Use materials that are readily available locally: Since local production has lower transportation costs and no import duties, it is typically less expensive than imported goods. Use recycled and reclaimed materials. Reuse and reprocess construction, demolition and excavation

		<p>materials on site. For example, using products with high recycled content, such as recycled asphalt or replacing cement in concrete products can save the project cost by at least 3% without spending a large investment.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Project elements that are difficult to replace or repair must be strong enough to reduce replacement and retrofit expenses.
Design for human adaption	Health	<ul style="list-style-type: none"> • Temperature (air, radiation, surface), humidity, air speed, and individual factors like attire and degree of activity all contribute to thermal comfort. Building envelope elements that help designers achieve both better thermal comfort and energy efficiency include solar shading, low-E windows, reflective roofs, and window tinting. Thermal comfort also depends on landscaping and building siting that takes into account seasonal heat gain and use. • Controlling noise sources from mechanical, electrical, and outside the building sources is necessary to achieve acoustic comfort. • When compared to artificial lighting, there are numerous advantages to making the most of natural light. It is generally acknowledged that consuming less energy while spending time during the day is advantageous for both health and wellbeing. Depending on natural ventilation to remove heat from areas, people, and mass, supply outside air, and lessen odors and pollutants. The three main components of natural ventilation are operable windows, window orientation, and climate suitability. Examples include employing water evaporation systems in hot, dry climates to promote air movement and supplying cross-ventilation to use wind chimneys to induce chimney ventilation.

CONCLUSION

The increase in population density contributes to an increase in carbon emissions, which is one of the greenhouse gases resulting from the increase in construction, energy consumption, and the large demand for water consumption and natural resources. Therefore, the concept of sustainability has emerged in order to maintain environmental, societal and economic balance by adopting a sustainable classification system that aims to reduce carbon emissions and recycle waste such as (sludge, concrete, glass, iron, laboratories, medical...etc.)to sustainable materials that contribute to reducing the consumption of natural raw resources. The application of the sustainable system also provides opportunities for work, developing expertise, and improving the economy.

REFERENCE

Akadiri, P. O., Chinyio, E. A., & Olomolaiye, P. O. (2012). Design of a sustainable building: A conceptual framework for implementing sustainability in the building sector. *Buildings*, 2(2), 126-152.

Alyami, S. H. (2019). Critical analysis of energy efficiency assessment by international green building rating tools and its effects on local adaptation. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(10), 8599-8613.

Ameen, R. F. M., Mourshed, M., & Li, H. (2015). A critical review of environmental assessment tools for sustainable urban design. *Environmental Impact Assessment Review*, 55, 110-125.

- Asdrubali, F., Baldinelli, G., Bianchi, F., & Sambuco, S. (2015). A comparison between environmental sustainability rating systems LEED and ITACA for residential buildings. *Building and Environment*, 86, 98-108.
- Asdrubali, F., Baldinelli, G., Bianchi, F., & Sambuco, S. (2015). A comparison between environmental sustainability rating systems LEED and ITACA for residential buildings. *Building and Environment*, 86, 98-108.
- Azhar, S., Carlton, W. A., Olsen, D., & Ahmad, I. (2011). Building information modeling for sustainable design and LEED® rating analysis. *Automation in construction*, 20(2), 217-224.
- Błaszczczyński, T., & Król, M. (2015). Usage of green concrete technology in civil engineering. *Procedia Engineering*, 122, 296-301.
- Emas, R. (2015). The concept of sustainable development: definition and defining principles. *Brief for GSDR, 2015*, 10-13140.
- Fawal, H. E. (2015). *Green Building Concept of Residential Housing in Lebanon* (Master's thesis, Eastern Mediterranean University (EMU)-Doğu Akdeniz Üniversitesi (DAÜ)).
- IEA, 2013. World Energy Outlook. International Energy Agency, France.
- K H D Tang ., C Y H Foo ., S Tan.(2020). IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 943 012060.
- López-Serrano, M. J., Velasco-Muñoz, J. F., Aznar-Sánchez, J. A., & Román-Sánchez, I. M. (2020). Sustainable use of wastewater in agriculture: A bibliometric analysis of worldwide research. *Sustainability*, 12(21), 8948.
- Ma, F., Sha, A., Yang, P., & Huang, Y. (2016). The greenhouse gas emission from Portland cement concrete pavement construction in China. *International journal of environmental research and public health*, 13(7), 632.
- Mensah, J. (2019). Sustainable development: Meaning, history, principles, pillars, and implications for human action: Literature review. *Cogent social sciences*, 5(1), 1653531.
- Roderick, Y., McEwan, D., Wheatley, C., & Alonso, C. (2009). Comparison of energy performance assessment between LEED, BREEAM and Green Star.
- Shen, L., Gao, T., Zhao, J., Wang, L., Wang, L., Liu, L., ... & Xue, J. (2014). Factory-level measurements on CO2 emission factors of cement production in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 337-349.
- United Nations General Assembly. (1987). Report of the world commission on environment and development: Our common future. Oslo, Norway: United Nations General Assembly, Development and International Co-operation: Environment.
- Wang, Z. H., von Gnechten, R., Sampson, D. A., & White, D. D. (2019). Wastewater reclamation holds a key for water sustainability in future urban development of Phoenix Metropolitan Area. *Sustainability*, 11(13), 3537.

THE EFFICACY OF INTELLIGENT TRANSPORTATION SYSTEM: IMPLICATION ON MODERN DAY ROAD TRAFFIC MANAGEMENT

Moses Adeolu AGOI

Lagos State University of Education, Lagos Nigeria

ORCID iD: 0000-0002-8910-2876

Solomon Abraham UKPANA

Lagos State University of Education, Lagos Nigeria.

³Oluwanifemi Opeyemi AGOI

Obafemi Awolowo University, Osun Nigeria.

ABSTRACT

Recent advances in computational technology have led to dynamic changes in road traffic management. These unprecedented innovations have impacted immensely on traffic monitoring gantry, thanks to intelligent transportation technology. The evoking technology aims to provide innovative services relating to road traffic management and the overall transportation modes so as to enable users to be better informed, more coordinated and make safer use of transport networks. According to the directive of European Union (2010), Intelligent Transportation System (ITS) is defined as systems in which information and communication technologies (ICT) are applied in the sphere of road transport which includes vehicle, infrastructure and users in mobility and transport management as well as the interfaces with other modes of transport. This paper is a descriptive survey of the impacts of intelligence transportation system (ITS) and its effects on modern day road traffic management. In order to collect vital information for the paper discussion, carefully formulated questionnaires were administered to respondents using online Google form questionnaire instrument. The gathered responses were subjected to reliability analysis. The paper concludes that ITS technology has the potentials to help reduce journey times and significantly increase the capacity of busy roads.

Keywords: Road Traffic Management, Transportation System, ICT, Modern day.

INTRODUCTION



The problem of safety and mobility is paramount in road transportation but thanks for the intervention of computational technology which has dynamically improved road traffic management. This evoking intelligent transportation technology have impacted immensely on the unbearable effects of congestion on high ways resulting to time wastage in traffic queue and negative behavioral attitude of drivers including rude gestures, verbal insults and unsafe driving mannerism. Intelligent Transportation System (ITS) has the potentials that can provide the needed strategies for addressing the challenges in road

traffic management and ensure that road users are adequately informed, more coordinated and make safer use of transport networks. If effectively integrated into the transportation system's infrastructure, ITS can help improve transportation mobility and safety, and significantly increase the capacity of busy roads through the use of advanced sensors, communications and information processing technologies.

LITERATURE REVIEW

The directive of European Union (2010) sees Intelligent Transportation System as systems in which information and communication technologies (ICT) are applied in the sphere of traffic management which includes infrastructure, vehicle and its users in mobility and transport management alongside with other modes of transportation. According to Harris et al (1996), safety is the core aim of ITS, although emergency vehicle locator devices may not be used but is an important safety feature of ITS. Brand (1993) emphasize that the equipments used for safety paradigm must be flexible and remain effective to future advances in ITS technology. Gillen et al. (1999) explain that the value of some benefits including travel time may vary with ITS. Bristow et al. (1997) state that the success of some ITS applications depend on the behavioral response of road users. Underwood and Gehring (1994) opine that traveler's behavior is influenced by their knowledge of the network, their previous experience, the behavior of some drivers and the availability of ITS equipments.

Intelligent Transportation System Infrastructure

Intelligent Transportation System is made up of thirteen major types of technology based systems. These include:

1. Crash Prevention and Safety
2. Road Weather Management
3. Roadway Operations and Maintenance
4. Transit Management
5. Arterial Management
6. Information Management
7. Incident Management
8. Traveler Information
9. Commercial Vehicle Operations
10. Intermodal Freight
11. Freeway Management
12. Emergency Management
13. Electronic Payment and Pricing

Components of Intelligent Transportation System

Intelligent Transportation System (ITS) is made up of nine major components. These include:

1. Traffic Signal Control Systems:

These systems use in-pavement detectors to monitor the prevailing demand.

2. Freeway Management Systems:

These systems use ramp metering techniques to follow up and regulate traffic is activities on major freeways.

3. Transit Management:

These include the use of computer-aided dispatch systems and Automatic Vehicle Location (AVL) technologies to help keep buses on schedule and improve service.

4. Electronic Fare Payment Technologies:

These technologies have helped to reduce cash-handling costs for transit operators resulting from its reliable data collection

5. Electronic Toll Payment:

This payment allows fast travelers exit through toll collection plazas without payment delay.

6. Incident Management Systems:

These systems alert travelers on the stalled vehicles or accidents that are ahead on the road using dynamic message signs.

7. Traveler Information Services:

These services utilize many modes of communication to allow travelers to access pre-trip and en route information so that they can ply the most efficient route that suit their needs.

8. Emergency Management Services:

These services continually monitor roadway conditions from traffic control centers.

9. Railroad Grade Crossing Safety:

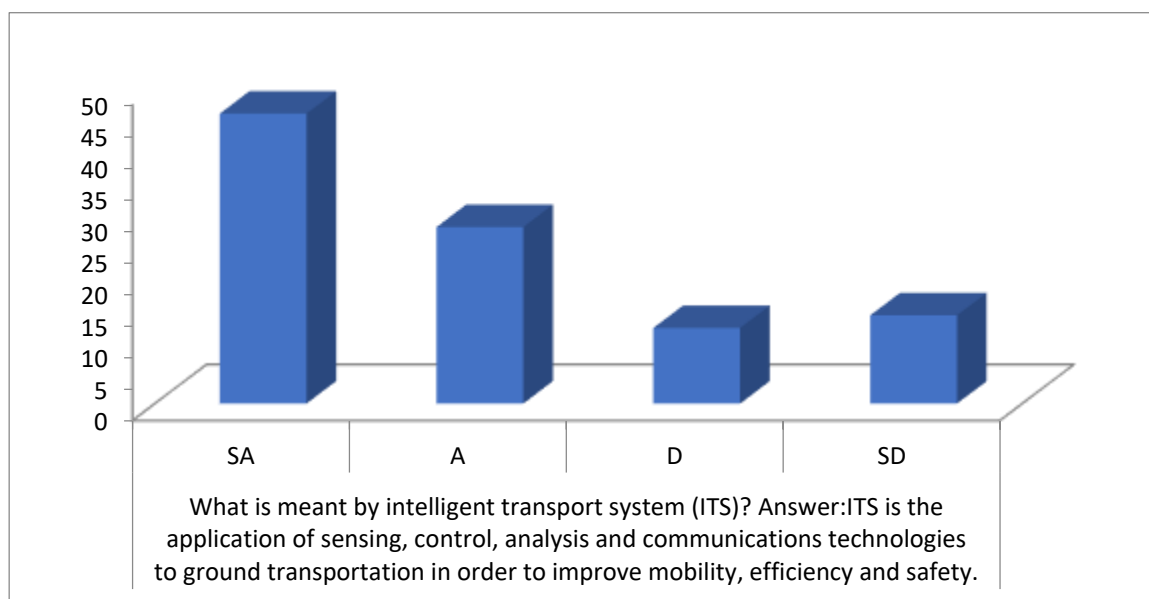
This involves the use of signing systems to alert drivers of crossings and oncoming trains that are ahead.

MATERIALS AND METHODS

This paper adopts a descriptive survey of the impacts of intelligence transportation system (ITS) and its effects on modern day road traffic management. In order to collect vital information for the paper discussion, carefully formulated questionnaires were administered to respondents using online Google form questionnaire instrument. The gathered responses were subjected to reliability analysis. The result of 0.89 gave a good reliability index of the instrument. The entire exercise took place within 49 days before completion.

RESULTS AND DISCUSSION

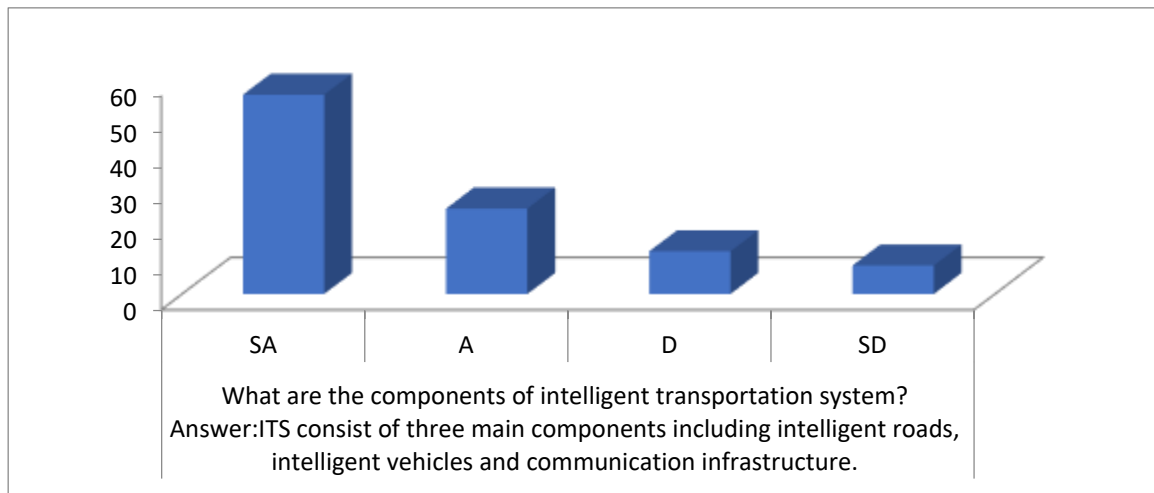
Fig.1: Chat Analysis



The graph plotted in fig.1 shows that a very huge number of the correspondents agree with the statement that intelligent transportation system (ITS) is the application of sensing, control, analysis and communications technologies to ground transportation in order to improve mobility, efficiency and safety. The respondents further highlighted a list of ITS to include intelligent traffic management, fleet

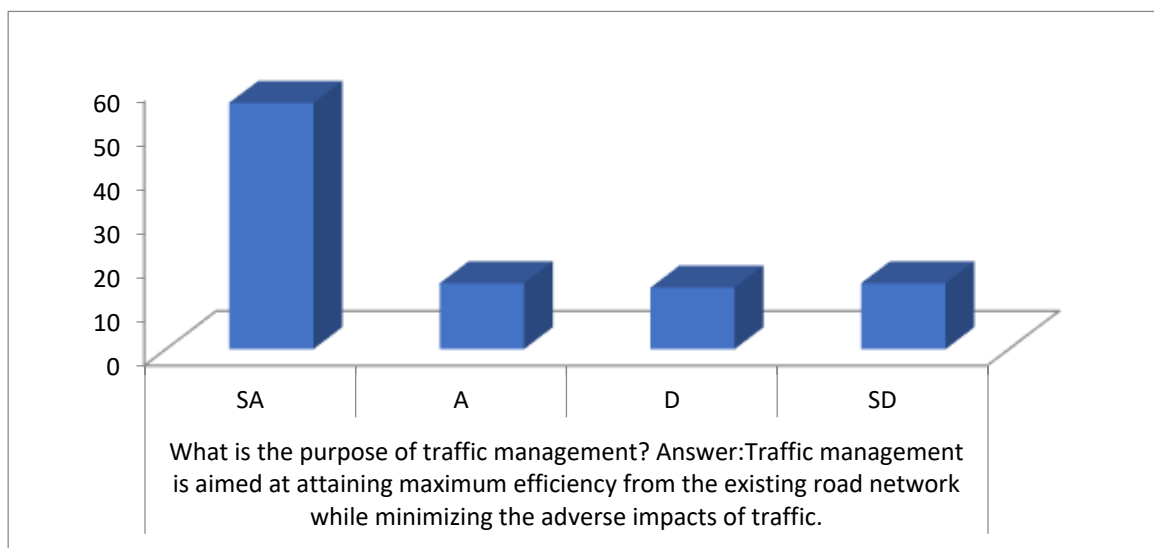
management, electronic toll collection, electric vehicle charging, and other wide range of mobility solutions.

Fig.2: Chat Analysis



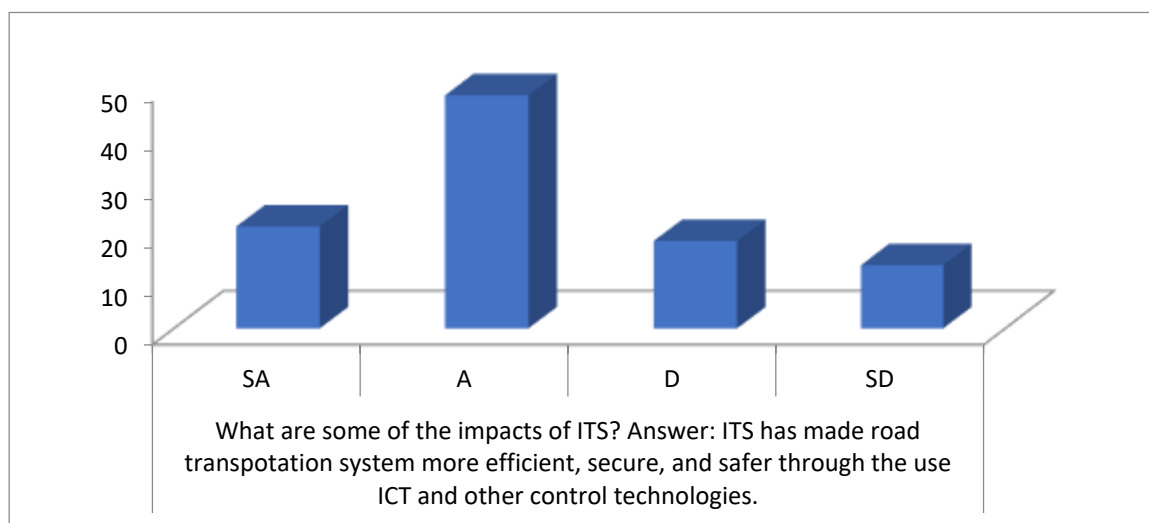
The responses to the question posted in fig. 2 indicates that a significant number of the respondents are actually familiar with the ITS technology. The respondent out listed the three main components of ITS to include intelligent roads, intelligent vehicles and communication infrastructure. The respondents further added that intelligent geo-sensing technologies play a vital role in the various ITS components.

Fig.3: Chat Analysis



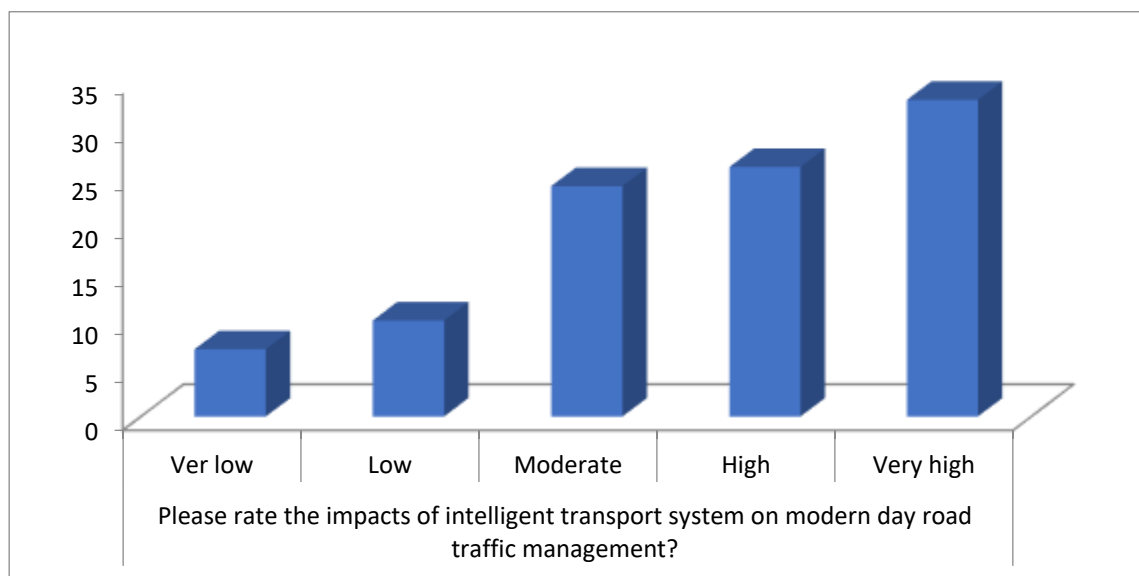
The responses in fig.3 shows that a greater number of the respondents concur that the purpose of traffic management is to basically attain maximum efficiency attainable from the existing road network while minimizing the adverse impacts of road traffic. The respondents inferred that proposed traffic solutions are channeled toward the improvement of traffic conditions.

Fig.4: Chat Analysis



The responses in fig. 4 show that the respondents generally agree that ITS has made road transportation system more efficient, secure, and safer through the use of ICT and other control technologies. The respondents stated that ITS has the potential that can improve the attractiveness of transport medium, reduce the environmental impacts of transportation and correspondingly tackle the daily rise in road congestion.

Fig.5: Chat Analysis



A very significant number of the respondents in fig.5 agree with the statement that ITS has greatly impacted on modern day road traffic management. According to the respondents, the ITS technology has aided goods and people inclusive to get to their destinations on time denoting that ITS has improved the speed of delivery systems.

CONCLUSION

We have discussed the basic concept of intelligence transportation system (ITS) and how it effects on modern day road traffic management. The paper inferred that ITS has the potentials that improves transportation mobility and safety through the use of its advanced communications technologies. The paper conclude that the integration of ITS technologies into the transportation system's infrastructure

will help to dynamically relieve congestion, reduce journey times, improve safety and significantly increase the capacity of busy roads.

RECOMMENDATION

Traffic irregularity takes place when the capacity of a road system is insufficiently capable of handling the traffic flow and also when the road users which include drivers fail to mutually relate with each other in real time. This paper therefore recommends that road commission and other local transportation stakeholders should conduct a strategic assessment of innovative opportunities that will ensure the effective implementation of ITS applications with a strong focus on improving the efficiency of transportation networks.

REFERENCES

- Brand, D. (1993). Intelligent Vehicle Highway System Benefits Assessment Framework. Transportation Research Record. Pp. 1-7.
- Bristow, A. L.; A. D. Pearman; et al. (1997). An Assessment of Advanced Transport Telematics Evaluation Procedures. Transport Reviews. Vol. 17(3). Pp. 177-205.
- Gillen, D. & J. Li (1999). Evaluation Methodologies for ITS Applications. Berkeley, California Path Program, Institute of Transportation Studies, University of California. Pp. 20.
- Harris, R.; R. Staats; et al. (1996). ITS Evaluation: A New Framework. 29th International Symposium on Automotive Technology and Automation, Florence, Italy.
- Rathi, A. K. & J. A. Harding (1997). Intelligent Transportation Infrastructure Deployment Analysis System. 3rd Adelaide International Conference of ITS Australia.
- Underwood, S. E. and S. G. Gehring (1994). Framework for Evaluating Intelligent Vehicle Highway Systems. Transportation Research Record. Pp. 16-22.

**TİMOL' ÜN AYRAN STARTERLERİ GELİŞİMİ ÜZERİNE ETKİSİ
EFFECT OF TİMOL ON THE DEVELOPMENT OF AYRAN STARTERS**

Fidan KILIÇ¹

¹*Yüksek Gıda Mühendisi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Sivas-Türkiye*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0000-7904-2569>*

Özlem Pelin CAN²

²*Prof. Dr, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Gıda Hijyeni ve Teknoloji B., Veterinerlik Besin/Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Abd, Sivas-Türkiye*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8769-4823>*

ÖZET

Timol nane bitkisinin bileşiminde bulunan antimikrobiyal ve antioksidan etkili esansiyel yağ asididir. Nane sahip olduğu aroma bileşenleri sayesinde ayran vb. süt ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada; nane aroma bileşeni olan timol' ün ayran oluşumu sırasında starter kültür gelişimi ve ayranın duyuşal özelliklerine olan etkilerini araştırmak için yapılmıştır. Bu amaçla üç deneysel grup (K: kontrol, A: 0.5 mikrolitre timol ve B: 0.1 mikrolitre timol) oluşturulmuştur. Starter kültür ile belirlenen miktarda timol süte aynı anda ilave edilerek inkübasyonun 0., 2., 6. ve 12. saatlerinde mikrobiyolojik analiz (laktik asit bakteri sayısı) yapılmıştır. Ayrıca bu yöntem ile elde edilen deneysel ayranları duyuşal analizleri (görünüş, kıvam, lezzet, aroma) yapılmıştır. Farklı miktarlarda ilave edilen timol, inkübasyon sırasında starter kültürlerin gelişimini engellemediği tespit edilmiştir. B grubuna ait örnekler ile K grubu örnekleri aroma ve lezzet bakımından en yüksek puanları aldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak; nane aroma bileşenlerinde olan timol ayran üretilirken ilave edildiğinde strater kültür gelişimini inhibe etmediği ancak duyuşal olarak ürünün beğenilebilirliğini artırdığı söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Ayran, Timol, Starter Gelişimi, Duyusal

ABSTRACT

Thymol is an essential fatty acid with antimicrobial and antioxidant effects in the composition of the mint plant. Thanks to its flavor components, mint is widely used in dairy products such as buttermilk. In this study; It was conducted to investigate the effects of thymol, which is a mint flavor component, on starter culture development during buttermilk formation and the sensory properties of buttermilk. For this purpose, three experimental groups (K: control, A: 0.5 microliter thymol and B: 0.1 microliter thymol) were formed. The amount of thymol determined by starter culture was added to the milk at the same time and microbiological analysis (lactic acid bacteria count) was performed at the 0th, 2nd, 6th and 12th hours of incubation. In addition, sensory analysis (appearance, consistency, flavor, aroma) of experimental buttermilk obtained by this method was performed. It has been established that thymol, added in different quantities, does not inhibit the development of starter cultures during incubation. It was determined that the samples belonging to the B group and the K group samples received the highest scores in terms of aroma and taste. After all; It can be said that when thymol buttermilk, which is in mint flavor components, is added while it is produced, it does not inhibit the development of strater culture, but it increases the appreciation of the product sensorially.

Keywords: Buttermilk, Thymol, Starter Development, Sensory

GİRİŞ

Mentha türlerine verilen genel bir isim olan nane, sürünücü gövdelere sahip, çok yıllık otsu bir bitkidir ve tıbbi aromatik bitki olarak kabul edilir (Başer, 1997). Nane (*Mentha spicata* L.), içeriğindeki mentol nedeniyle tıbbi ve aromatik bir bitki olarak tanımlanabilir. Taze ve kuru yaprakları olan ve mutfak kültürümüze yerleşen nane, kullandığımız birçok yemekte, salatada, mezede vb. yaygın olarak kullanılmaktadır. Nane, tıbbi özellikleri nedeniyle ilaç endüstrisinde, hoş kokusu nedeniyle kimya endüstrisinde, keskin aroması nedeniyle yiyecek ve içecek endüstrisinde kullanılmaktadır (Özbek ve Dadalı, 2007). Bitkisel baharatlardan elde edilen uçucu yağlar antifungal, antibakteriyal ve antioksidan etkilere sahiptir. Yapılarında bulunan fenolik (timol, karvakrol, öjenol vb.) ve terpenoid bileşenler antimikrobiyal etki sağlar (Cerit, 2008). Esansiyel yağların fenolik bileşenlerinin (timol, karvakrol, eugenol ve terpineol) güçlü antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu çalışmalarca rapor edilmiştir (Fujisawa vd., 2002; Koul vd., 2008; Lee vd., 2005). Timol (2-izopropil-5-metilfenol, C₁₀H₁₄O) antimikrobiyal, antienflamatuar, antitümör ve fungusit etkileri olan ve beyaz kristal katı yapıda, doğal bir monoterpen fenoldür (Milovanovic vd., 2013; Zhu vd., 2016). Antioksidan, antibakteriyal, antifungal ve antiparazit aktivitelerine ilaveten büyüme ve immünomodülatör özellikleri de bulunmaktadır (Najafloo vd., 2020).

Ayran, sütün starter kültür eklenip fermente edilmesi veya sütün fermentesi sonucu elde edilen yoğurdun sulandırılmasıyla meydana gelen bir içecektir. Fermantasyonun tamamlanmasından sonra ürün lezzetini artırmak için %1 oranında tuz ilave edilir. Fakat üretim aşamasında hijyene yeterince uyulmaması sonucunda tat, aroma ve tekstürel bozukluklar oluşabilmektedir ve böylece ürünün kalitesi olumsuz etkilenebilmektedir. Bu nedenle ayran üretim aşamalarında hijyenik koşullara dikkat gösterilmelidir (Baruzzi vd., 2016). Yoğurt veya ayran üretimi sırasında starter kültürlerin eklenmesiyle nihai ürün arzu edilen duysal, yapısal ve reolojik özellikleri kazanır. Bu amaçla tekli veya çoklu suşlardan oluşan mikroorganizmalar kullanılır. Genel olarak termofilik karakterli olan; *Streptococcus thermophilus* (*Streptococcus salivarius* subsp. *thermophilus*) ve *Lactobacillus bulgaricus* (*Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*) bakterilerini içeren karışık kültürler kullanılmaktadır. Laktik asit fermentasyonunu gerçekleştirerek pıhtı oluşumunu sağlayan starter kültürler son ürüne karakteristik tat ve aromayı verir (Sezgin, 2010). Starter kültürler, fermentasyonla laktozdan laktik asit üretirler ve sütün pH'sı ortalama 6,3-6,5'ten 4,6'nın altına düşmesine neden olurlar (Şenol ve Elvan, 2014).

Yoğurt ve benzeri fermente süt ürünlerinin insan sağlığına ve beslenmesine faydalı etkileri uzun zamandır bilinmektedir. Yapılan bir çok çalışmada; yoğurt starter kültürlerinin lipid peroksidasyonunu başarılı bir şekilde engellediği, doğal ve sade yoğurdun yada çeşitli zenginleştirilmiş yoğurtların dikkate değer bir şekilde antioksidan özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir (Jiménez vd., 2008).

Bu çalışmada; ayran oluşumu sırasında nane bitkisinden elde edilen ve aroma bileşeni olan timol' ün starter kültür gelişimi ve ayranın duysal özelliklerine olan katkısı araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Mikrobiyolojik ve duysal analizler için 3 deneysel grup oluşturulmuştur. Süt su oranı 1:1 olarak ayarlanan süt, 65 °C' de 30 dakika ısı işlem uygulanarak pastörize edilmiş ve hızlı bir şekilde 44 °C' ye düşürülmüştür. Deneysel gruplardan kontrol grubu (K) için; ticari olarak temin edilmiş olan ve 1:1 oranında *Lactobacillus bulgaricus*: *Streptococcus thermophilus* içeren starter kültürden 10 gram tartılarak 1 litre süte ilave edilmiştir. Birinci grup kontrol (K) grubu olduğundan timol ilave edilmemiştir. A grubunu oluşturan deneysel örnekler ise; kontrol grubunda olduğu gibi 1 litre süt içerisine 10 g starter kültür ilave edilmiş ve nane bitkisinden elde edilen timolden % 0.5 oranında eklenmiştir. Yine C grubu örnekleri de aynı şekilde hazırlanmış ancak timol % 0.1 oranında eklenmiştir. Hazırlanan deneysel örnekler daha sonra 44 °C' de inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyonun 0., 2. (pH 4.5), 6. ve 12. saatlerinde mikrobiyolojik analiz yapılarak starter mikroorganizmaların (laktik asit bakteri) sayısına bakılmıştır. 2. saatte yani asitlik pH 4.5 değerine ulaşıldığında, inkübasyon süreleri kaydedilerek sonlandırılmıştır ve deneysel örnekler +4 °C' ye alınmıştır. Bu amaçla MRS Agar kullanılarak 37 °C' de 24 saat inkübe edilmiş ve süre sonunda koloniler sayılarak değerlendirilmiştir.

Gıdalarda görünüş, ürünün yapısı yanında ürünün tüketici tarafından duysal olarak kabul edilebilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu yöntem ile elde edilen deneysel ayranların, kıvam, lezzet, aroma ve görünüş yönünden duysal analizleri 8 kişilik panelist grup tarafından değerlendirilmiştir. Panelistlerin

seçiminde ise bilgi sahibi kişiler seçilmiştir. Panelistlere timol hakkında bilgi verilerek ürünün tanıtımı yapılmış ve her grup ürün farklı bir harfle kodlanarak analize alınmıştır. Değerlendirmede 1 ile 5 arasında puanlama yapılmıştır. Puanlamada 1-5 arası puan verilerek, 1 çok kötü, 2 kötü, 3 normal, 4 iyi ve 5 çok iyi olarak değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu araştırmada kontrol grubu ile birlikte farklı miktarlarda timol ilave edilip deneysel olarak hazırlanan ayran örneklerinin starter kültür gelişimi ve duyuşal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel örneklere ait mikrobiyolojik analiz bulguları Tablo 1' de ve duyuşal analiz bulguları ise Tablo 2' de verilmiştir.

Mikrobiyolojik Analiz Bulguları

Tablo 1. İnkübasyon sırasında starter kültür sayıları (log 10 kb/mL)

Gruplar	Süre (saat)			
	0	2	6	12
K	6,03	7,13	7,29	8,12
A	6,12	6,96	7,19	7,96
B	6,19	7,21	7,36	8,09

Mikrobiyolojik analizler inkübasyonun 0., 2., 6. ve 12. saatlerinde yapılmıştır. Deneysel örneklerde belirlenen toplam laktik asit bakteri sayısı değerlendirildiğinde, A ve B grubu örneklerinde kontrol grubu örneklerinde olduğu gibi muhafaza boyunca starter kültür sayılarında artış olduğu belirlenmiştir. İnkübasyonun 6. saatinde en yüksek laktik asit bakteri sayısı B grubu örneklerinde görülmüş olup, timol ilave edilen örnekler arasındaki farkın önemli olmadığı birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak A ve B grubu örneklerinde K grubu örneklerine göre inkübasyon süresi boyunca toplam laktik asit bakteri sayıları bakımından önemli farklılıklar kaydedilememiştir. Buna istinaden; farklı miktarlarda ilave edilen timolun inkübasyon sırasında starter kültürlerin gelişimini engellemediği tespit edilmiştir.

Duyuşal Analiz Bulguları

Tablo 2. Deneysel örneklerin duyuşal analiz bulguları

Gruplar	Parametreler			
	Görünüş	Kıvam	Lezzet	Aroma
K	5	4,6	5	5
A	5	5	4,7	4,1
B	5	4,9	5	5

Yapılan duyuşal analizlerde B ve K grubu örnekleri aroma ve lezzet bakımından A grubu örneklerine göre daha yüksek puanlar almıştır. Kıvam bakımından ise timol içeren grupların kontrol grubuna örneklerine göre daha yüksek puanlar aldıkları tespit edilmiştir. Duyuşal açıdan mukayese edildiğinde A, B ve K grubu örneklerinde sonuçlar çok farklı bulunmamıştır birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

Timol ile Yapılmış Benzer Çalışma Bulguları

Yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde, tereyağlarındaki antioksidan özelliğini ölçmek için kekik bitki türünün *Satureja cilicica* türü kullanılarak türün içerdiği thymol, carvacrol, γ -terpinen ve p- cimen dolayısıyla güçlü antioksidan etkili olduğu tespit edilmiştir (Ozkan vd., 2007).

Yapılan başka bir çalışmada ise; kekiğe antioksidan özellik kazandıran fenolik bileşiklerin timol ve karvakrol olduğu belirtilmiştir bunun için 40 °C'de muhafaza edilen uskumru balığına % 0.5 oranında kurutulmuş kekik ilave edilmiş ve antioksidan etkinliğinin % 0.5 oranındaki kurutulmuş biberiye ve 200 ppm BHT' ye eşdeğer olduğunu rapor edilmiştir (Özbek ve Dadalı, 2007).

Uçucu yağların kimyasal kompozisyonu ile antioksidatif aktiviteleri arasındaki ilişkinin incelendiği bir çalışmada, timolün yüksek antioksidan aktivitesinin, yapısında yer alan fenolik grupların, oksidasyonun ilk basamağında açığa çıkan peroksi radikallerinin oluşumunu azaltmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Bayaz, 2014).

Yine timolün karvakrolden daha etkili bir antioksidan olduğu belirlenen bir çalışmada; % 0.02, 0.05, 0.1 ve 0.2 konsantrasyonlardaki timol ve karvakrolün ayçiçek yağı trigliseritlerinin otoksidasyonu üzerine etkisi araştırılmış ve incelenen lipit sistemlerinde, timolün antioksidan aktivitesinin daha yüksek olduğu saptanmıştır (Yanishlieva vd., 1999).

Başka bir çalışmada, aynalı sazan balığından elde edilen kıymaya çeşitli katkı maddeleri ilave edilerek balık köftesi yapılmıştır. Köfteler biri kontrol (grup A), diğerlerine % 0.5 (grup B) ve % 1 (grup C) oranlarında timol sürülerek üç gruba ayrılmıştır. Hazırlanan köfteler 4 °C'de depolanarak, muhafazanın 1, 3, 7, 9 ve 12. günlerinde mikrobiyolojik (toplam mezofil bakteri sayısı, toplam psikrofil bakteri sayısı, enterobakteri sayısı, maya ve küf sayısı) kimyasal (pH, total volatil baz miktarı ve titobarbitürikasit sayısı) ve duyuşal açıdan incelenmiştir. Mikrobiyolojik analiz sonuçlarına göre A grubu B ve C grubuyla karşılaştırıldığında değerler yüksek bulunmuştur. İstatistiksel olarak C grubu örneklerinde enterobakteriler, mezofil aerob bakteri, maya ve küf ve sayısı daha düşük bulunmuştur Duyuşal değerlendirmede, B ve C grubu örnekleri arasında fark görülmemiştir (Can ve Çoban, 2012).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; ayran oluşumu sırasında nane bitkisinden elde edilen ve aroma bileşeni olan timol' ün starter kültür gelişimi ve ayranın duyuşal özelliklerine olan katkısı araştırılmıştır. Araştırma sonucunda elde edilen bulgulara istinaden; nane aroma bileşenlerinden olan timolün ayran üretilirken ilave edildiğinde, starter kültür gelişimini inhibe etmediği ve ürünün tadını olumsuz etkilemediği yani duyuşal kalite üzerine bir olumsuzluk oluşturmadığı ve duyuşal olarak ürünün beğenilebilirliğini artırdığı göstermektedir. Türkiye, bitki çeşitliliği yönünden oldukça zengin bir ülkedir. Bu bitkilerinde bir çoğu da aromatik özellik gösterdiği için baharat olarak kullanılır. Buna istinaden; fenolik bileşenlerden biri olan timolün farklı bitkilerden doğal olarak saflaştırılması, antioksidan ve antimikrobiyal etkisinden de faydalanılarak farklı gıdalarda ve farklı konsantrasyonlardaki etkisi üzerine yönelik uygulamalar yapılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

Baruzzi, F., Quintieri, L., Caputo, L., Cocconcelli, P., Borcacki, M., Owczarek, L., ... & Morea, M. (2016). Improvement of Ayran quality by the selection of autochthonous microbial cultures. *Food Microbiology*, 60, 92-103.

Başer, K. H. C. (1997). İlaç ve baharat bitkilerinin ilaç ve alkollü içki sanayilerinde kullanımı. İstanbul Ticaret Odası Yayın, (39).

Bayaz, M. (2014). Esansiyel yağlar: antimikrobiyal, antioksidan ve antimutajenik aktiviteleri. *Akademik Gıda*, 12(3), 45-53.

Can, Ö. P., & Çoban, Ö. E. (2012). Aynalı sazan balığı (*Cyprinus carpio carpio* L., 1758) kıymasından hazırlanan köftelerin raf ömrü üzerine timol'ün etkisi. *Etlük Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*, 23(1), 9-14.

Cerit, L. S. (2008). Bazı baharat uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Fujisawa, S., Atsumi, T., Kadoma, Y., & Sakagami, H. (2002). Antioxidant and prooxidant action of eugenol-related compounds and their cytotoxicity. *Toxicology*, 177(1), 39-54.

- Jiménez, A. M., Murcia, M. A., Parras, P., & Martínez-Tomé, M. (2008). On the importance of adequately choosing the ingredients of yoghurt and enriched milk for their antioxidant activity. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(8), 1464-1473.
- Koul, O., Walia, S., & Dhaliwal, G. S. (2008). Essential oils as green pesticides: potential and constraints. *Biopestic. Int*, 4(1), 63-84.
- Lee, S. J., Umamo, K., Shibamoto, T., & Lee, K. G. (2005). Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. *Food Chemistry*, 91(1), 131-137.
- Milovanovic, S., Stamenic, M., Markovic, D., Radetic, M., & Zizovic, I. (2013). Solubility of thymol in supercritical carbon dioxide and its impregnation on cotton gauze. *The Journal of Supercritical Fluids*, 84, 173-181.
- Najafloo, R., Behyari, M., Imani, R., & Nour, S. (2020). A mini-review of Thymol incorporated materials: Applications in antibacterial wound dressing. *Journal of Drug Delivery Science And Technology*, 60, 101904.
- Ozkan, G., Simsek, B., & Kuleasan, H. (2007). Antioxidant activities of *Satureja cilicica* essential oil in butter and in vitro. *79(4)*, 1391-1396.
- Özbek, B., & Dadali, G. (2007). Thin-layer drying characteristics and modelling of mint leaves undergoing microwave treatment. *Journal of Food Engineering*, 83(4), 541-549.
- Sezgin, E. (2010). Fermente süt ürünleri teknolojisi. *Süt Teknolojisi*, (Editör: Prof. Dr. Atila Yetişemiyen), Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Bölümü Yayınları, Yayın, (1560), 101-136.
- Şenol, K., & Elvan, O. (2014). Yoğurtta lezzet bileşenlerinin oluşumu ve bu oluşum üzerine etki eden faktörler. *Akademik Gıda*, 12(2), 101-107.
- Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M., Gordon, M. H., & Raneva, V. G. (1999). Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. *Food Chemistry*, 64(1), 59-66.
- Zhu, P., Chen, Y., Fang, J., Wang, Z., Xie, C., Hou, B., ... & Xu, F. (2016). Solubility and solution thermodynamics of thymol in six pure organic solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 92, 198-206.

**SKALER PARÇACIK-OLMAYANLARIN CLIC’TE FOTON-FOTON ETKİLEŞMESİ İLE
İNCELENMESİ**

**PROBING THE SCALAR UNPARTICLES THROUGH THE PHOTON-PHOTON
INTERACTION AT CLIC**

Prof. Dr. Salih Cem İNAN

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Sivas.

ÖZET

Standart Model (SM), temel parçacık fiziğinde temel gerçekleri açıklamada oldukça başarılı olmuştur ve günümüzün en geçerli modelidir. Ancak hala çözülemeyen bazı problemler, SM'nin ötesindeki modellerin varlığını önermiştir. SM'nin ötesindeki modellerin birçoğu ya yeni parçacıklar ya da yeni etkileşimleri önerir. Bu tür yeni modellerden biri “parçacık-olmayanlar” olarak bilinir. Sürekli kütle dağılımına sahip olası bir ölçekte değişmez gizli sektörü tanımlamak için bu senaryo önerilmiştir. Bu ölçekte değişmeyen sektör, O_{UV} parçacık olmayanın operatörü, O_{SM} Standart Model operatörü olmak üzere, $O_{UV}O_{SM}$ biçimindeki etkileşimler aracılığıyla SM ile birleştirilir. Büyük Hadron Çarpıştırıcısı (LHC) günümüzün en önemli araştırma laboratuvarlarından biridir ve önemli çalışmalara yol açmıştır. Bunların en önemlisi, uzun süredir aranan Higgs bozonunun keşfedilmesidir. Bu başarı, SM'nin son eksik parçasını tamamlasa da, LHC, SM ötesinde düşük ölçekli süpersimetri, anomal etkileşimler, ekstra boyutlar vb. gibi yeni fizik konularında henüz bir ipucu yakalayamamıştır. Bu nedenle farklı özelliklerde yeni tür hızlandırıcılar planlanmaktadır. Bunlardan bir tanesi temelde e^+e^- çarpıştırıcısı olan Kompakt Çizgisel Çarpıştırıcı (CLIC)'dir. Bu çarpıştırıcıda e^+e^- saçılmasına ek olarak $e\gamma$ ve $\gamma\gamma$ çarpışmalarında gerçekleştirilmesi mümkündür. CLIC'deki yüksek enerjili gerçek foton ışınları Lazer Compton geri saçılımı yöntemi ile üretilebilir. Burada süreç düşük enerjili lazer fotonları ile elektron ışınları çarpıştığında, büyük bir miktarda ana elektron enerjisine sahip yüksek enerjili bir foton demeti üretilebilmesidir. Bu çalışmada, $\gamma\gamma$ etkileşimleri ile CLIC'te skaler parçacık-olmayanlar araştırılacaktır.

Anahtar kelimeler: Skaler Parçacık-Olmayanlar, CLIC

ABSTRACT

The Standard Model (SM) has been very successful in explaining the fundamental facts in elementary particle physics and is the most valid model today. However, some still-unsolved problems have suggested the existence of models beyond the SM. Most models beyond the SM propose either new particles or new interactions. One such new model is known as “unparticle”. This scenario is proposed to describe a possible scale-invariant hidden sector with continuous mass distribution. This scale-invariant sector is coupled to the SM through interactions of the form, where \mathcal{O}_{UV} is the operator of the nonparticle and \mathcal{O}_{SM} is the Standard Model operator. The Large Hadron Collider (LHC) is one of the most important research laboratories today and has led to important work. The most important of these is the discovery of the long-sought Higgs boson. Although this achievement completes the last missing piece of the SM, the LHC does not allow the possibility of low-scale supersymmetry, anomalous interactions, extra dimensions, etc. beyond the SM. It has not yet caught a clue about new physics issues such as For this reason, new types of accelerators with different properties are planned. One of these is the Compact Linear Collider (CLIC), which is basically a collider. In this collider, in addition to scattering, it is possible to perform $e\gamma$ and $\gamma\gamma$ collisions. High-energy real photon beams in CLIC can be generated by the laser-compton backscattering method. The process here is that when low-energy laser photons and electron beams collide, a high-energy photon beam with a large amount of parent electron energy can be produced. In this study, scalar unparticles through the $\gamma\gamma$ interactions in CLIC will be investigated.

Keywords: Scalar Unparticles, CLIC

INTRODUCTION

The Standard Model (SM) of particle physics stands as the most comprehensive and well-supported theory of the Universe at its most fundamental level. It successfully describes all known fundamental particles and their intricate interactions. While gravity is not incorporated within the SM's framework, it is typically treated separately using the general theory of relativity. Unifying the SM and gravity would be an elegant endeavor, but it bears no practical significance as there are no experimental scenarios where both the SM forces and gravity play a significant role simultaneously. While the Standard Model (SM) has revolutionized our understanding of the Universe's fundamental components and their interactions, it harbors several shortcomings. Neutrinos, for instance, possess masses in stark contrast to the SM's predictions. Furthermore, the hierarchy problem arises from the apparent need for an unnaturally large cancellation between radiative corrections to the Higgs mass and its inherent value. Additionally, the SM fails to provide a viable candidate for dark matter. These limitations have spurred theoretical efforts to extend the SM, seeking to address these lingering puzzles.

Unparticle physics, the subject of this thesis, represents one such extension. However, it doesn't explicitly aim to resolve the SM's shortcomings. Instead, its exploration is driven by the intriguing possibility of its existence. This, however, should not diminish its significance, as ultimately, experiments will determine its validity. The scientific endeavor demands that we explore all avenues, regardless of their perceived relevance to existing problems.

In four space-time dimensions with a scale-invariant theory, massless particles are the only possibility. However, the world is filled with particles of various masses. If scale invariance is a fundamental aspect of nature, it must have been broken at an extremely high energy scale beyond the Standard Model (SM). The SM effectively describes our world at low energies. At high energies, there could be both scale-invariant and non-scale-invariant sectors, such as the SM fields. Georgi recently proposed an intriguing concept called "unparticles" to describe potential scale-invariant effects at low energies (Georgi, 2007). Based on a specific scale-invariant theory model by (Banks and Zaks, 1982), Georgi proposed that operators O_{BZ} constructed from BZ fields could interact with SM field operators O_{SM} at some high energy scale through the exchange of massive particles, M_u , with the general form $O_{SM}O_{BZ}/M_u^k$. At another scale Λ_u , the BZ sector triggers dimensional transmutation, and below that scale, the BZ operator O_{BZ} matches onto an unparticle operator O_u with dimension d_u . Consequently, the unparticle interaction with SM particles at low energy takes the form $\lambda\Lambda_u^{4-d_{SM}-d_u}O_{SM}O_u$. Here, d_{SM} represents the dimension of the operator O_{SM} . An unparticle resembles an invisible particle with a non-integral d_u dimension. Depending on the nature of the original operator O_{BZ} and the transmutation, the resulting unparticles may exhibit varying Lorentz structures. We will denote an unparticle acting like a Lorentz scalar as O_u . This interaction is perturbative, it might be possible to compute the dimension d_u and also the coupling λ . However, the matching from BZ physics to unparticle physics will pose a challenging strong interaction problem. Many studies have employed the effective coupling λ for phenomenological purposes.

Scalar unparticles are hypothetical particles with non-integral dimensions (d_u) that could arise from a scale-invariant sector of physics beyond the Standard Model (SM). At low energies, these unparticles can interact weakly with SM fields, giving rise to various effective interaction terms. In our calculations, we consider the following effective interaction operators between SM fields and scalar unparticles that comply with the SM gauge symmetry (Cheung, Keung and Yuan 2007, Grinstein, Intriligator, and Rothstein 2008, Nakayama 2007):

$$\frac{\lambda_S}{\Lambda_u^{d_u-1}} \bar{f} f O_u, \quad \frac{\lambda_{PS}}{\Lambda_u^{d_u-1}} i \bar{f} \gamma^5 f O_u, \quad \frac{\lambda_{PS}}{\Lambda_u^{d_u}} \bar{f} \gamma^5 f (\partial_\mu O_u), \quad \frac{\kappa}{\Lambda_u^{d_u}} G_{\mu\nu} G^{\mu\nu} O_u \tag{1}$$

The Compact Linear Collider (CLIC), a proposed linear collider, envisions accelerating and colliding electrons and positrons at a center-of-mass energy as high as 3 TeV. CLIC aims to achieve an impressive accelerating gradient of 100 MV/m. Three energy stages have been identified for optimal CLIC operation (CLIC and CLICdp collaborations 2016). The first stage, with a center-of-mass energy of \sqrt{s}

= 380 GeV, targets an integrated luminosity of $L = 1000 \text{ fb}^{-1}$, focusing on high-precision studies of the Higgs boson, top quark, and gauge sectors (Dannheim et. al 2012). The second stage, with a center-of-mass energy of $\sqrt{s} = 1500 \text{ GeV}$ and an integrated luminosity of 2500 fb^{-1} , opens doors to exploring beyond-the-Standard-Model physics and performing detailed analysis of the Higgs boson, encompassing the Higgs self-coupling, the top-Yukawa coupling, and rare Higgs decay channels (Linssen et. al 2012). The third stage, with a maximum center-of-mass energy of $\sqrt{s} = 3000 \text{ GeV}$ and an integrated luminosity of $L = 5000 \text{ fb}^{-1}$, enables the most precise examinations of the Standard Model and paves the way for the discovery of beyond-the-Standard-Model heavy particles with masses exceeding 1500 GeV (Dannheim et. al 2012). The potential for new physics searches at CLIC is outlined in (Franceschini 2019).

In this paper, we examine to search for the scalar unparticle through the sub-process $\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+$ at the CLIC.

METHOD

Beyond electron-positron collisions, CLIC can facilitate the study of electron-gamma and gamma-gamma interactions with real photons. These real photons can be produced via Compton backscattering, where a laser photon with energy E_0 interacts with an ultra-high-energy electron with energy E_e at an extremely small collision angle α which is called almost head-on. The majority of these real scattered photons possess high energy. These Compton backscattered (CB) photons produce a spectrum characterized by the following equation (Budnev et. al 1974, Jikia and Tkabladze 1994).

$$f(x) = \frac{1}{g(\zeta)} \left((1-x) + \frac{1}{1-x} + \frac{4x}{\zeta(1-x)} + \frac{4x^2}{\zeta^2(1-x)^2} \right), \quad (2)$$

here,

$$g(\xi) = \left(1 - \frac{4}{\zeta} - \frac{8}{\zeta^2} \right) \log(\zeta + 1) + \frac{1}{2} + \frac{8}{\zeta} - \frac{1}{2(\zeta + 1)^2} \quad (3)$$

and,

$$x = \frac{E_\gamma}{E_e}, \quad \zeta = \frac{4E_0E_e}{m_e^2}. \quad (4)$$

A rise in ζ leads to a corresponding increase in photon energy, consequently narrowing the energy spectrum. Conversely, if the ζ value surpasses 4.8, high-energy photons may be depleted due to electron-positron pair creation in interactions between unscattered laser photons and backscattered photons. At $\zeta = 4.8$, the maximum value of x attains 0.83 (Jikia and Tkabladze 1994). The cross section can be given as using the $f(x)$ as follows:

$$d\sigma = 2 \int_{z_{min}}^{z_{max}} \int_{y_{min}}^{y_{max}} f(y)f(z^2/y) \frac{dy}{y} d\sigma(\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+) \quad (5)$$

where $y_{max} = z_{max} = 0.83$, $z_{min} = p_\tau/E_e$. Here p_τ is the given as tranverse momentum of the final state leptons. This numerical integrals will be performed with our own FORTRAN code using the MONTE CARLO method. Determining whether the contributions of scalar unparticle to the cross sections can be measured experimentally requires statistical analysis. For this purpose, statistical

analysis will be carried out. Thus, the potential of photon-photon reactions at the CLIC to explore scalar will be revealed.

RESULTS

Within the framework of the Standard Model (SM), the $\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+$ process is characterized by t- and u-channel tree-level diagrams. Scalar unparticle contributions are introduced through s-channel diagrams as shown in Fig. 1.

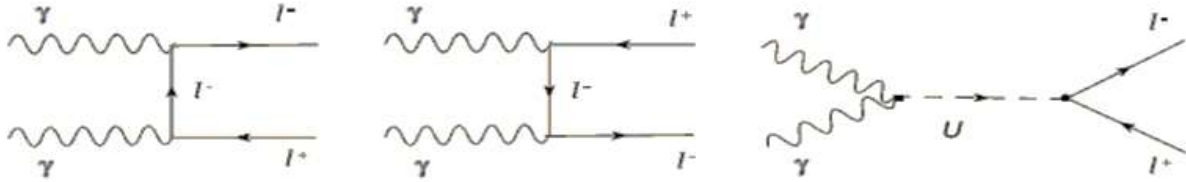


Figure 1. Feynman diagrams for the $\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+$ with the scalar unparticle contribution.

The polarization-summed amplitude square is expressed by the following formula:

$$|M|^2 = 8g_e^4 \left(\frac{t}{u} + \frac{u}{t} \right) + \frac{\kappa^2 (\lambda_{ps}^2 + \lambda_s^2)}{\Lambda_u^{4d_u-2}} \frac{4A_{du}^2 s^{d_u-4}}{(\sin(d_u\pi))^2} s^3, \tag{6}$$

where, s, u and t are the well-known Mandelstam variables, $g_e = \sqrt{4\pi\alpha}$ and,

$$A_{du} = \frac{16\pi^{5/2}\Gamma(d_u + 1/2)}{(2\pi)^{2d_u}\Gamma(d_u - 1)\Gamma(2d_u)}. \tag{7}$$

Analysis of the amplitude reveals that the scalar unparticle contribution does not interfere with the SM contribution. Hence, the scalar unparticle contribution is always additive. Furthermore, this equation reveals that the contribution of the coupling λ_{ps} to the cross section is equivalent to the contribution of the coupling λ_s . This makes it impossible to distinguish between λ_{ps} and λ_s , leading us to only consider the coupling λ_s in our numerical calculations.

The differential cross section for the process is presented in Figure 2. It is considered that collision energy is $\sqrt{s} = 3$ TeV. For comparison, the Standard Model predictions are also shown. As evident from the figure, the discrepancy between the cross section and its Standard Model component widens significantly as the collision energy increases. This trend is also observed for the total cross section $\sigma(p_{t,min} > p_t)$, where $p_{t,min}$ represents the minimum transverse momentum of the final leptons p_t , as illustrated in Figure 3. Throughout our calculations, we applied a cut on the rapidity and transverse momentum of the outgoing photons: $|\eta| < 2.5$ and $p_t > 30$ GeV, respectively.

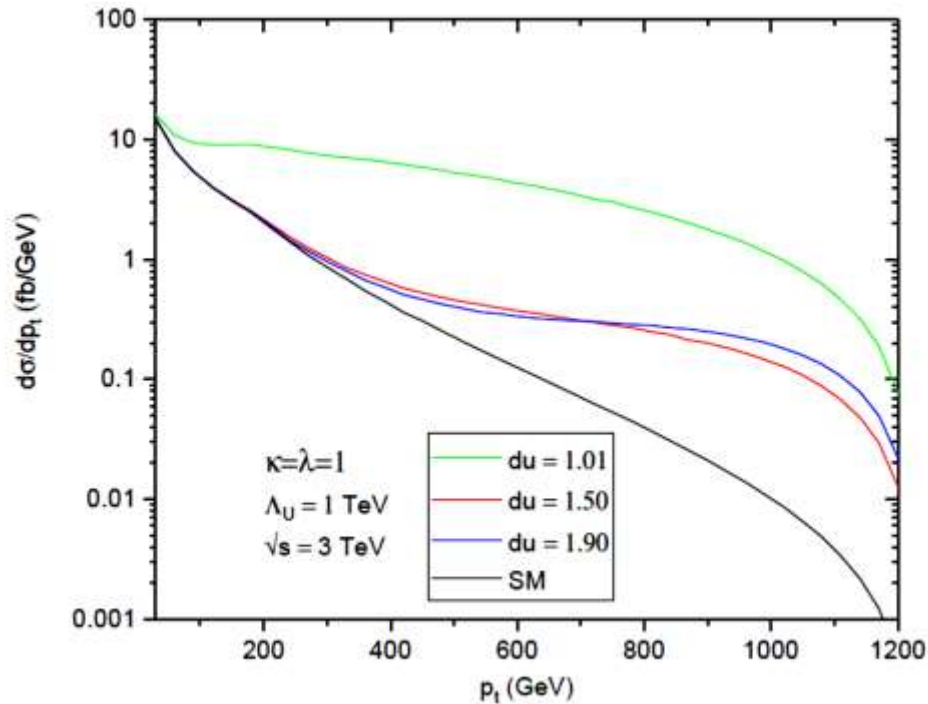


Figure 2: The differential cross section figure as a function of the p_t .

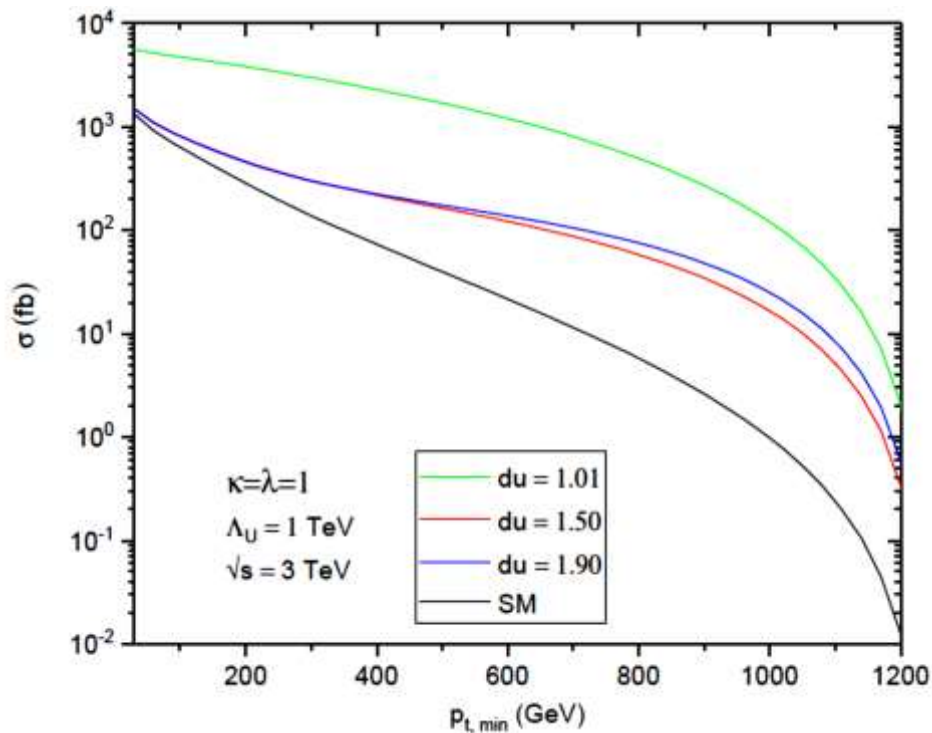


Fig3. The total cross section as a function of the $p_{t,min}$.

Additionally, squared amplitudes demonstrates that the Standard Model contribution exhibits a pronounced peak in the forward and backward directions due to $t, u = 0$ poles, in contrast to the rather flat unparticle contribution as can be seen in fig.3. Therefore, both the angular distribution and the $p_{t,cut}$ can be utilized to refine sensitivity bounds.

For the sensitivity analysis, it is used the following equation for the statistical significance SS,

$$SS = \sqrt{2(S - B(1 + \ln[1 + s/B]))} \tag{8}$$

here, S is the signal events number and B is the backgrounds events number. We identify the regions as $SS < 1.645$ those that can be ruled out at the 95% C.L. To suppress the SM background, we implemented the cut $p_t > 500$ GeV. The sensitivity bounds for the product of the $\kappa\lambda_s$ as a function of the luminosity of the CLIC are shown in Fig.4.

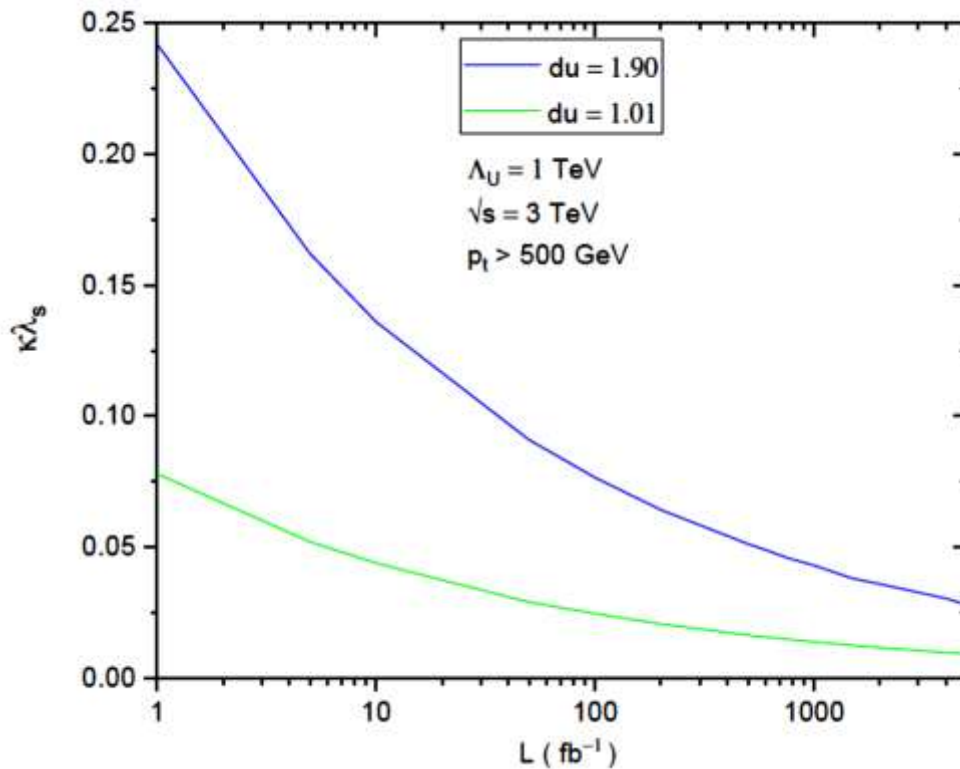


Figure 4. % 95 C. L sensitivity bounds for the product of the $\kappa\lambda_s$.

DISCUSSION AND CONCLUSION

The potential for detecting scalar-unparticles particles through the sub-process $\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+$ scattering at a future compact linear collider has been investigated. The study encompasses collision energies of 3 TeV along with integrated luminosity of 5 fb⁻¹. Explicit expressions for the squared amplitudes of the this sub-process have been derived. Employing these squared amplitudes we obtained the differential cross sections with respect to the transverse momentum of the final leptons and the total cross section as a function of the minimum tranverse momentum have been calculated.

Consequently, we have established the 95% C.L. sensitivity bounds for the scalar unparticle-SM photon and leptons interaction couplings arising from $\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+$ scattering at the CLIC. Tehese constraints significantly complementary the current experimental limitations depicted in Large Hadron Collider (CMS collaboration 2016). In conclusion, the prospective compact linear collider holds immense promise for exploring scalar unparticle couplings to the SM particles.

REFERENCES

- Bansk, T., Zaks, A. (1982), On the phase structure of vector-like gauge theories with massless fermions, Nucl. Phys. B, 2, 189.
- Budnev et. al, (1974), The two photon particleproduction mechanism. Physical problems. Applications. Equivalent photon approximation, Phys. Rept. 15 (1974) 181.

Cheung K., Keung W. Y., and Yuan T. C. (2007), Collider phenomenology of unparticle physics, Phys. Rev. D 76 055003.

CLIC and CLICdp collaborations (2016), Updated baseline for a staged Compact Linear Collider, CERN-2016-004, CERN, Geneva, Switzerland [arXiv:1608.07537].

CMS Collaboration (2016), Search for dark matter and unparticles produced in association with a Z boson in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 8$ TeV Phys. Rev. D 93, 052011 (2016)

Dannheim, D., et al. (2012), CLIC e^+e^- linear collider studies, arXiv:1208.1402 [INSPIRE].

Franceschini R. (2019), Beyond the Standard Model physics at CLIC, arXiv:1902.10125 [INSPIRE].

Georgi, H. (2007), Unparticle Physics, Phys.Rev.Lett.98:221601,2007

Grinstein B., Intriligator K. A., and Rothstein, I. Z. (2008) Comments on unparticles, Phys. Lett. B 662.

Jikia G. and Tkabladze A. (1994), Photon-photon scattering at the photon linear collider, Phys. Lett. B 323 453 [hep-ph/9312228] [INSPIRE].

Linssen L., et al. (2012), Physics and detectors at CLIC: CLIC conceptual design report, arXiv:1202.5940 [INSPIRE].

Nakayama, Y. (2007) SUSY unparticle and conformal sequestering, Phys. Rev. D 76 (2007) 105009.

**YOZGAT VE KIRIKKALE İLLERİNİN YAĞIŞ VERİLERİNİN TREND ANALİZİ
TREND ANALYSIS of PRECIPITATION DATA in YOZGAT AND KIRIKKALE**

Zinnur YILMAZ¹

¹*Arş.Gör., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE.*

¹*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2029-3854>*

Mustafa Bünyamin KARAGÖZOĞLU²

²*Doç.Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE.*

²*ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1520-3372>*

ÖZET

İklim değişikliği dünyanın karşı karşıya olduğu en önemli çevresel zorluklardan biridir ve yağış düzenindeki değişiklikler bunun en belirgin göstergeleri arasındadır. Bu bağlamda, iklim bilimciler ve araştırmacılar, iklim değişikliğinin etkilerini yerel ölçekte anlamak ve gelecekteki etkisinin azaltım stratejilerini şekillendirmek için bölgesel analizlere odaklanmaktadır. Kentleşmenin yağışları etkilediği bilinmesine rağmen yağış değişiminin büyüklüğü ve konumuna ilişkin çalışmalar farklılık göstermektedir. Farklı jeolojik ve tarımsal öneme sahip illerin yağış eğilimlerini ve modellerini anlamak, bilinçli karar verme ve sürdürülebilir kalkınma için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, Türkiye'nin iç anadolu bölgesinde yer alan iki il (Yozgat ve Kırıkkale) için 1982-2021 yılları arasında meydana gelen yağış değerlerinin mekansal-zamansal eğilimlerini incelemeyi amaçlamaktadır. Bunun için yağışlardaki zamansal trendi, aylık ve yıllık minimum ve maksimum sıcaklıkları parametrik olmayan Mann-Kendall trend analizi ile yapılmıştır. Ayrıca trendin büyüklüğünü analiz etmek için Sen's Slope testi, değişim noktası tespitini değerlendirmek için ise Pettitt testi uygulanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmanın, iç Anadolu bölgesinde bulunan bu iki il için iklim dinamiklerinin daha derinlemesine anlaşılmasına katkıda bulunarak, doğal kaynakların korunmasına ve değişken iklim koşullarına karşı dayanıklılığın artırılmasına yönelik kanıta dayalı politikalar için bir temel oluşturması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: iklim değişikliği, Kırıkkale, yağış, trend analizi, Yozgat, mann Kendall, Pettitt Test

ABSTRACT

Climate change is one of the most important environmental challenges facing the world, and changes in precipitation patterns are among its most obvious indicators. In this context, climate scientists and researchers focus on regional analyzes to understand the effects of climate change on a local scale and shape mitigation strategies for its future impact. Although it is known that urbanization affects precipitation, studies on the magnitude and location of precipitation change differ. Understanding rainfall trends and patterns of provinces with different geological and agricultural importance is of great importance for informed decision-making and sustainable development. This study aims to examine the spatiotemporal trends of precipitation values occurring between 1982 and 2021 in two provinces (Yozgat and Kırıkkale) located in Turkey's Inner Anatolia region. For this purpose, the temporal trend in rainfall, monthly and annual minimum and maximum temperatures, was analyzed using the non-parametric Mann-Kendall trend analysis. Additionally, the Sen's Slope test was employed to assess the magnitude of the trend, and the Pettitt test was utilized to identify change points. As a result, this study is expected to contribute to a deeper understanding of climate dynamics in these two provinces within the Inner Anatolia region, thereby providing a foundation for evidence-based policies aimed at conserving natural resources and enhancing resilience against variable climatic conditions.

Keywords: climate change, Kırıkkale, precipitation, trend analysis, Yozgat, mann Kendall, Pettitt Test

GİRİŞ

İklim değişikliği, bir yerdeki sıcaklığın ve tipik hava koşullarının uzun vadeli değişimini ifade etmektedir. Doğal iklim koşullarındaki değişikliklere bağlı olarak ortaya çıkan aşamalı bir süreçtir (Köprülü vd., 2023). Ayrıca iklim değişikliği biyolojik çeşitlilik, tarım, halk sağlığı ve ekonomi dahil olmak üzere yaşamın çeşitli yönleri üzerinde geniş kapsamlı etkileri olan önemli bir küresel sorundur (Bellard ve diğerleri, 2012; Ozili, 2020; Taha ve diğerleri, 2022; Sulistyawati ve Nisa, 2016). Yapılan çalışmalar, iklim değişikliğinin önümüzdeki birkaç on yılda biyoçeşitliliğe yönelik en büyük küresel tehdit olarak habitat tahribatını aşabileceğini öne sürüyor (Bellard ve diğerleri, 2012). Yağış düzenlerindeki değişiklikler, artan sıcaklıklar ve su temini yoluyla mahsul verimliliğini etkileyerek önemli politik ve ekonomik zorluklara neden olmaktadır (Taha ve diğerleri, 2022). Ayrıca iklim değişikliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri giderek artan önemli bir sorun haline geliyor ve halk sağlığı açısından önemi vurgulanmaktadır (Sulistyawati ve Nisa, 2016).

İklim değişikliğinin yağış üzerinde doğrudan bir etkisi olduğu gözlemlenmiş olup yağış desenlerinde ve aşırı durumlarda değişikliklere yol açmıştır (Trenberth, 2011). Yerel sıcaklık değişimlerini yağışla ilişkilendiren mekanizmalar, küresel ısınmayı aşırı yağış değişiklikleriyle ilişkilendiren mekanizmalarla aynı olmayabilir, ancak iklim değişikliğinin yağış üzerindeki etkisi açıktır (Westra vd., 2013). Bu özellikle iklim değişikliği konusundaki çoğu tartışmanın artan sıcaklık eğilimlerine odaklanma eğiliminde olduğu için önemlidir ve mevsimsel yağış değişikliklerini daha doğru bir şekilde tahmin etme ihtiyacını vurgulamaktadır (Xystrakis vd., 2014). Yağış ile iklim faktörleri arasındaki ilişkileri anlamak, belirli bölgelerde yağış tahminleri ve su kaynağı değişimleri için hayati önem taşımaktadır (Li ve He, 2017). Ayrıca, ısınan bir iklim altında deniz yüzeyi sıcaklığı ile yağış arasındaki ilişkinin değiştiğine dair gözlemler yapılmış olup bu ilişkinin gelişen doğasına ışık tutulmuştur (Kim vd., 2023). Ayrıca, trend analizi ve iklim değişikliği projeksiyonlarının bir gözden geçirilmesi, gözlemlenen eğilimlerle uyumlu olarak gelecekteki bir iklim altında aşırı yağışlarda genel bir artışı göstermektedir (Madsen vd., 2014).

Yağış verileri bağlamındaki, istatistiksel olarak anlamlı eğilimleri, değişkenliği ve zaman içindeki değişiklikleri belirlemek için uzun vadeli yağış modellerinin incelenmesi için trend analizleri kullanılmaktadır. Bu analizler, iklim değişikliğinin yağış üzerindeki etkisini anlamak, su kaynakları yönetimini değerlendirmek ve çevresel sürdürülebilirlik çabalarına bilgi sağlamak açısından çok önemlidir (Alifujiang ve diğerleri, 2021). Çoğunlukla yağış verilerindeki eğilimleri tespit etmek ve değerlendirmek için Mann-Kendall testi, Sen's slope, hareketli t-testi ve parametrik/parametrik olmayan eğilim analizi yöntemleri gibi yenilikçi metodolojilerin ve istatistiksel tekniklerin uygulanmasını içermektedir (Alifujiang ve diğerleri, 2021). Ayrıca, yağış verilerindeki trend analizi, özellikle aşırı hava olaylarına ve yüzey akışına eğilimli bölgelerde yağışın zamansal ve mekansal değişimlerini anlamak için gereklidir (Nguyen ve Wang, 1998). Genel olarak, yağış verilerindeki trend analizi, uzun vadeli yağış modellerini, iklim değişikliği etkilerini anlamada ve tarım, hidroloji ve çevre yönetimi dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde karar alma süreçlerini bilgilendirmede kritik bir rol oynamaktadır.

Gocić ve Trajković (2013) tarafından yapılan bir çalışma, Mann-Kendall testi ve Sen'in eğim tahmin aracını kullanarak Sırbistan'daki meteorolojik değişkenlerdeki değişiklikleri analiz etti. Çalışma, yağış da dahil olmak üzere meteorolojik değişkenlerdeki eğilimleri değerlendirmek için bu istatistiksel testlerin uygulanmasına odaklandı ve yağış eğilimlerinin ve değişkenliğinin anlaşılmasına katkıda bulunarak, bu istatistiksel yöntemlerin iklim değişkenliğini ve bunun hidrolojik süreçler üzerindeki etkisini anlamadaki önemini vurgulamıştır. Shahid (2010) tarafından yapılan başka çalışmada ise Bangladeş'teki yağış değişikliklerinin önemini ve büyüklüğünü tespit etmek için Mann-Kendall eğilim testini ve Sen'in eğim yöntemini kullanmıştır. Bu çalışma, yağış değişkenliğini anlamada bu istatistiksel yöntemlerin önemini vurgulayarak yağışlı ve kurak dönemlerin eğilimleri hakkında bilgi sağlamıştır (Shahid, 2010). Bu çalışmada da Yozgat ve Kırıkkale İlerinin 1982-2021 yılları arasındaki yağış parametrelerinin trendlerini belirlemek ve hangi yıldan itibaren yağış rejiminde değişiklik olduğunu tespit ederek bölgesel iklim değişikliği süreçleri hakkında değerli bilgiler sunmayı amaçlamaktadır.

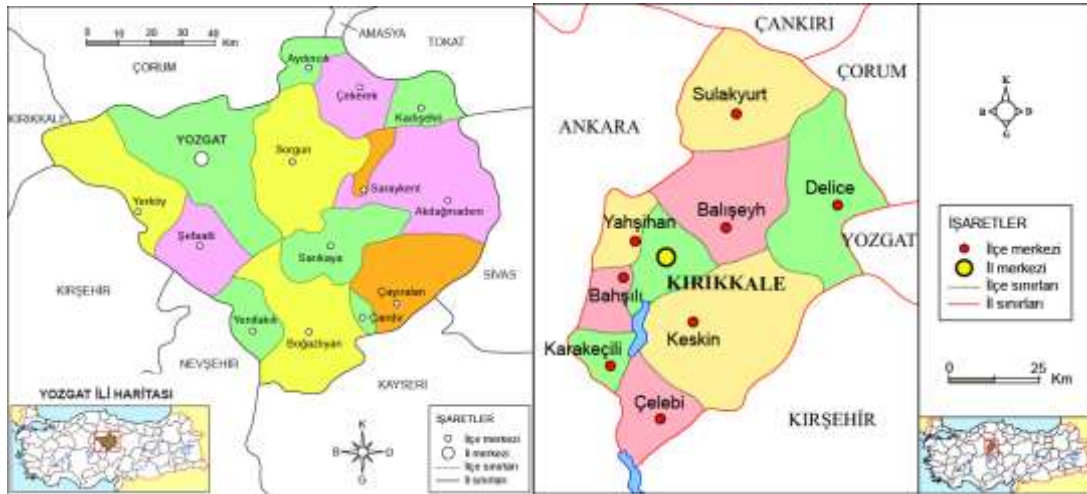
Materyal ve metod

Çalışma Alanı

Türkiye'nin İç Anadolu Bölgesi'nde yer alan Yozgat, tarihi zenginlikleri, doğal güzellikleriyle dikkat çeken bir ildir. Yozgat'ın nüfusu, Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2022 verilerine göre yaklaşık 418.442 kişidir. Yüzölçümü 14.097 km² olan Yozgat ilinde kilometrekareye 30 insan düşmektedir (TUİK, 2023). İklim açısından Yozgat, kara iklimi etkisi altındadır. Kışlar soğuk ve kar yağışlı, yazlar ise sıcak ve kurak geçer. Bu iklim özellikleri, tarım ve hayvancılık faaliyetlerine uygun bir ortam sağlar. 1929 – 2022 yılları arasında şehirdeki ortalama sıcaklık 9.2 ° C, en yüksek sıcaklık, Ağustos ayında ortalama 19.8 ° C'dir. En düşük sıcaklık ise Ocak ayında ortalama -1.7 ° C'dir. Bu yıllar arasında en yüksek sıcaklık 38.8°C ile 30.07.2000, en düşük sıcaklık ise -24.4 ° C ile 23.02.1985 tarihinde ölçülmüştür (MGM, 2023).

İç Anadolu Bölgesi'nin kuzeydoğusunda yer alan Kırıkkale, sanayi tesisleriyle öne çıkan bir ildir. Kırıkkale, stratejik konumu ve sanayi potansiyeli ile dikkat çeker. Kırıkkale'nin nüfusu, Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2022 verilerine göre yaklaşık 277.046 kişidir. Yüzölçümü 4.575 km² olan Kırıkkale ilinde kilometrekareye 61 insan düşmektedir (TUİK, 2023). Kırıkkale'nin iklimi, kara iklimi etkisi altındadır. Kışlar soğuk ve karlı, yazlar ise sıcak ve kurak geçer. Bu iklim özellikleri, tarım alanında sınırlı fırsatlar sunsa da endüstriyel faaliyetlere uygun bir ortam sağlar. 1963 – 2022 yılları arasında şehirdeki ortalama sıcaklık 12.5 ° C, en yüksek sıcaklık, Temmuz ayında ortalama 24.2 ° C'dir. En düşük sıcaklık ise Ocak ayında ortalama 0.4 ° C'dir. Bu yıllar arasında en yüksek sıcaklık 41.8 ° C ile 26.07.2012, en düşük sıcaklık ise -22.4 ° C ile 16.01.1980 tarihinde ölçülmüştür (MGM, 2023).

Yozgat ve Kırıkkale illerinin konumlarının haritaları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Yozgat ve Kırıkkale illerinin konumları

Bu çalışmada kullanılan yağış verileri, NASA POWER Projesi'nin 2023/06/18 tarihli Aylık 2.0.0 versiyonundan elde edilmiştir (NASA Langley Araştırma Merkezi, 2023).

Yöntem

Mann-Kendall (MK) trend analizi, bir zaman serisinin artan veya azalan bir trend sergileyip sergilemediğini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Parametrik olmayan ve sıralamalara dayalı olan bu test, böyle bir eğilimin önemini değerlendirmek için kullanılır (Chattopadhyay ve diğ. 2012; Douglas ve diğ. 2000). Mann-Kendall test istatistiğinin hesaplanması aşağıdaki verilmiştir (Kendall, 1948; Mann, 1945; Sneyers, 1991).

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

burada n veri noktalarının sayısıdır, x_i ve x_j sırasıyla i ve j ($j > i$) zaman serilerindeki veri değerleridir ve $\text{sgn}(x_j - x_i)$ aşağıdaki gibi işaret fonksiyonudur:

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

MK testi, $i=1,2,\dots,n-1$ sınıflarından x_i sınıflarına ve $j=i+1,2,\dots,n$ sınıflarından x_j sınıflarının zaman serilerine uygulanabilir.

Varyans şu şekilde hesaplanır:

$$Var(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{i=1}^m t_i(t_i-1)(2t_i+5)}{18} \quad (3)$$

burada n veri noktalarının sayısını, m bağlı grupların sayısını ve t_i i içindeki bağların sayısını temsil eder. Örneklem büyüklüğünün 10'dan ($n>10$) büyük olduğu durumlarda, standart normal test istatistiği Z_S Denklemi kullanılarak hesaplanır. (4):

$$Z_S \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{Var(S)}}, & \text{if } S > 0 \\ 0, & \text{if } S = 0 \\ \frac{S-1}{\sqrt{Var(S)}}, & \text{if } S < 0 \end{cases} \quad (4)$$

Z_S 'nin değeri pozitifse artan eğilimleri, Z_S negatifse azalan eğilimleri gösterir. Eğilimleri test etmek için belirli bir düzeyde α önem derecesi gerçekleştirilir. p değeri (olasılık), bir sonucun istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını ve herhangi bir fark için kanıt düzeyini belirlemek için kullanılan değerdir (Dawson ve Trapp, 2004). MK analizi, yıllar arasında bir eğilim olup olmadığını görmek için bir konum için k yıllık yağış verilerini test eder. Burada iki hipotez kurulur: H_0 ve H_1 . H_0 hipotezi sıfır modeli test eder, yani yağış verilerinde hiçbir eğilimi temsil etmez. H_1 'deki ifade, yıllar arasındaki yağış verileri arasında bir eğilim olduğunu gösterir. Buna göre;

$p > \alpha$ (0.05) olduğunda, H_0 hipotezi kabul edilir veya H_1 hipotezi reddedilir.

$p < \alpha$ (0.05) olduğunda, H_1 hipotezi kabul edilir veya H_0 hipotezi reddedilir. Bu çalışmada anlamlılık düzeyi $\alpha = 0.05$ kullanılmıştır. %5 anlamlılık düzeyinde, eğilim olmadığına dair sıfır hipotez reddedilir ($|Z_S| > 1.96$).

SS testi doğrusal bir eğilim varsayar ve zaman değişiminin büyüklüğünü temsil eder. SS, aykırı değerlerden ve veri hatalarından etkilenmediği için doğrusal regresyona göre bir avantaja sahiptir. Doğrusal regresyona kıyasla daha sağlamdır. Bir dizi N veri çifti için SS denklemi aşağıdaki gibi yazılır (Sen, 1968):

$$Q_i = \frac{X_j - X_k}{j - k} \quad (5)$$

burada X_j ve X_k , sırasıyla j ve k ($j > k$) zamanlarındaki verilerin değerleridir. Veri sayısı zaman periyodu başına yalnızca bir ise, $N = n(n-1)/2$, burada n zaman periyotlarının sayısıdır. Bir veya daha fazla zaman diliminde birden fazla gözlem varsa, $N < n(n-1)/2$ 'dir. Q_i 'nin değerleri en küçüğünden en büyüğüne doğru sıralanır ve n değerlerinin ortalaması veya Sen'in tahmincisinin eğimi şu şekilde hesaplanır:

$$Q_{med} = \begin{cases} Q_{[(n+1)/2]}, & \text{if } n \text{ is odd} \\ \frac{Q_{[\frac{n}{2}]} + Q_{[\frac{n+2}{2}]}}{2}, & \text{if } n \text{ is even} \end{cases} \quad (6)$$

Q_{med} sembolü veri trendini yansıtırken, değeri trendin dikliğini gösterir. Medyan eğimin istatistiksel olarak sıfırdan farklı olup olmadığını belirlemek için, belirli bir olasılıkla Q_{med} için bir güven aralığı elde edilmesi gerekir. Zaman eğimi için güven aralığı aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Gilbert, 1987):

$$C_\alpha = Z_{1-\alpha/2} \sqrt{Var(S)} \quad (7)$$

Burada $Var(S)$ Denklem (3)'te tanımlanır ve standart normal dağılım tablosundan $Z_{1-\alpha/2}$ elde edilir. Daha sonra $M_1 = (N - C_\alpha)/2$ ve $M_2 = (N + C_\alpha)/2$ hesaplanır. Güven aralığının alt ve üst sınırları, Q_{min} ve Q_{max} , N sıralı eğim tahminlerinin M_1 -inci en büyük ve (M_2+1) -inci en büyüğüne karşılık gelir. M_1 bir tamsayı

değilse, alt sınır buna göre enterpolasyon yapılır. Benzer şekilde, M_2 bir tamsayı değilse, üst sınır enterpolasyonludur.

Mann Kendall ve Sen's Slope analizinden sonra Theil-sen grafikleri oluşturularak verilerin yıllar içinde nasıl değiştiği ve r^2 regresyonu bulunarak yorumlar yapılmıştır. Theil-Sen grafiği, bir veri kümesindeki eğilim çizgisinin eğimini tahmin etmek için kullanılan parametrik olmayan bir yöntem olan Theil-Sen tahmincisinin grafiksel bir temsidir. İklim değişikliği araştırmaları da dahil olmak üzere çeşitli alanlardaki eğilimleri belirlemek ve ölçmek için eğilim analizinde yaygın olarak kullanılır. Theil-Sen tahmincisi, veri noktaları arasındaki tüm olası ikili eğimlerin medyanını hesaplayarak, diğer yöntemlere kıyasla aykırı değerlere daha az duyarlı olan trendin sağlam bir tahminini sağlar. İklim değişkenlerindeki eğilimlerin yönünü ve büyüklüğünü değerlendirmek için yaygın olarak kullanılır ve bu değişkenlerdeki uzun vadeli değişikliklere ilişkin içgörü sağlar (İkiel, 2022). Genel olarak Theil-Sen grafiği, iklim değişikliği araştırmalarında ve diğer ilgili alanlarda trend analizi için değerli bir araçtır.

Çalışmanın sonunda ise yağış verilerini incelemek ve bir değişim noktasının varlığını değerlendirmek için bir istatistiksel yöntem olan Pettitt testi kullanılmıştır. Değişim noktasını belirlemek için yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan biri Pettitt testidir (PT) (Pettitt, 1979).

BULGULAR VE TARTIŞMA

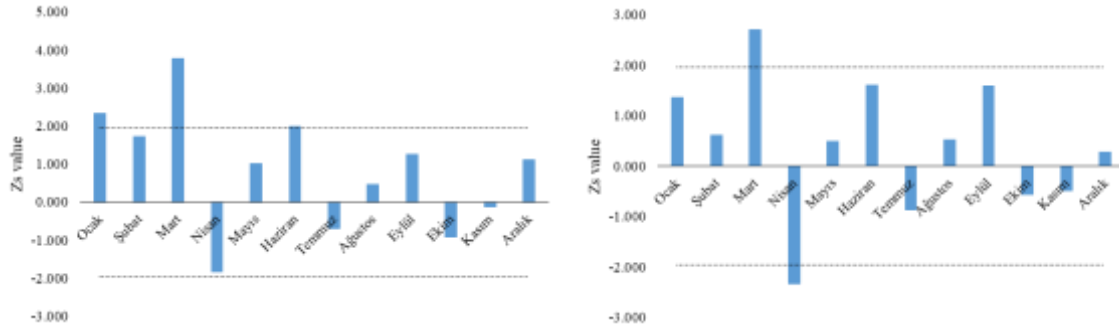
İç Anadolu Bölgesi'nde konumlanmış olan Kırıkkale ve Yozgat illeri için aylık, yıllık ve mevsimsel yağış verilerinin trend analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tablo 1'de özetlenmiştir. Bu çerçevede, Yozgat ilinde ortalama yağış miktarında bir trend gözlemlenirken, Kırıkkale'de ise benzer bir trend tespit edilememiştir. Aylık analizde, Yozgat ilinde Ocak, Mart ve Haziran aylarında belirgin bir trend bulunurken, diğer aylarda yağış verilerinde herhangi bir trend gözlenmemiştir. Kırıkkale'de ise Mart ve Nisan ayları dışındaki tüm aylarda herhangi bir trend tespit edilmemiştir. Mevsimsel analizde ise, Yozgat ili için Kış mevsimi dışındaki tüm mevsimlerde herhangi bir trend belirlenmemiştir. Kırıkkale'de ise tüm mevsimlerde herhangi bir trend bulunmamaktadır. Bu analiz sonuçları, bölgedeki yağış eğilimlerini değerlendirmek adına önemli bir bilgi sağlamaktadır.

Tablo 1. Yozgat ve Kırıkkale illerinin yağış verilerinin zamansal trend değerleri

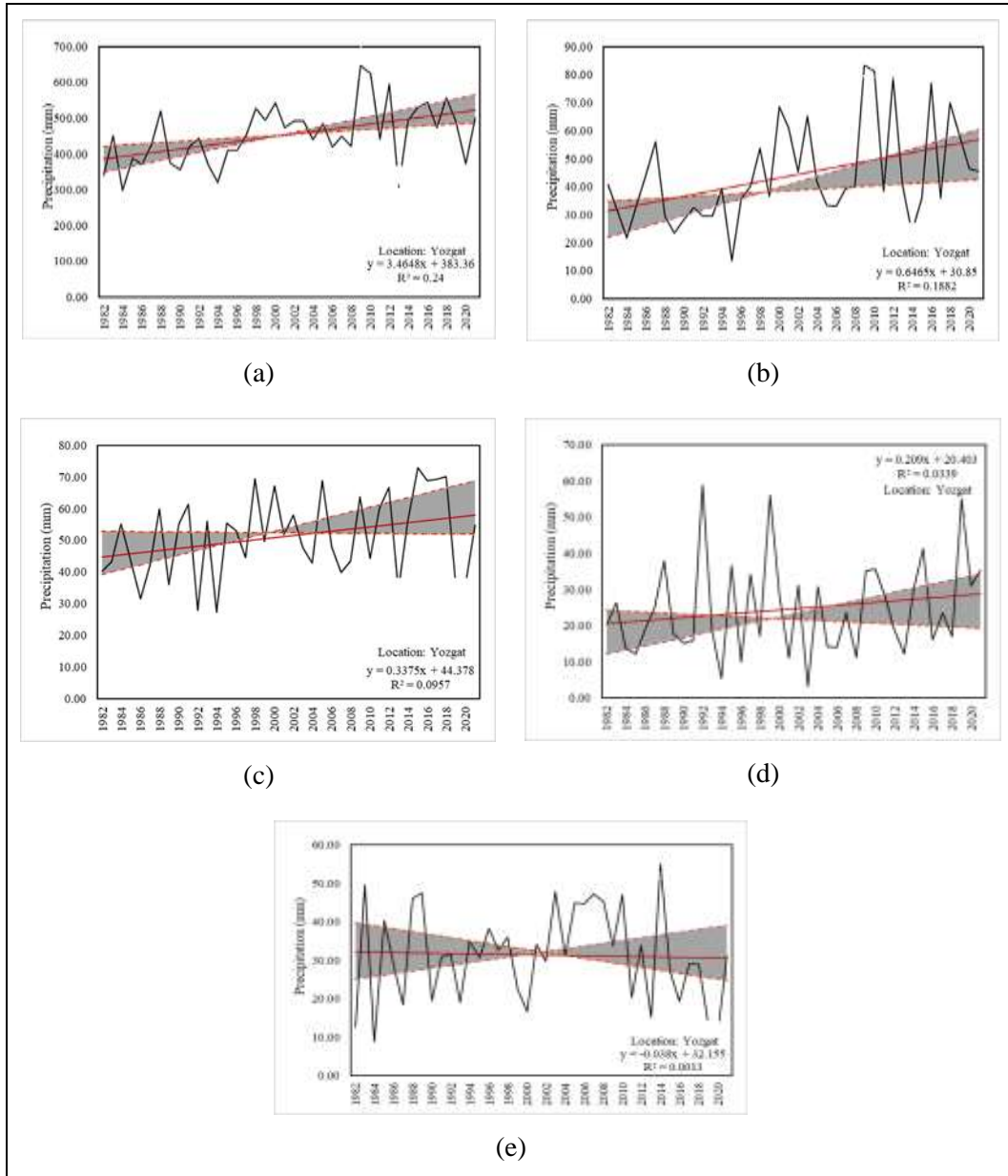
Month	YOZGAT					KIRIKKALE				
	Mean Precipitation	MK (p value)	SS	Trend	Direction of increase /decrease	Mean Precipitation	MK (p value)	SS	Trend	Direction of increase /decrease
Jan	46.023	0.019	0.876	VAR	+	45.026	0.173	0.520	YOK	+
Feb	36.063	0.083	0.404	YOK	+	33.386	0.537	0.191	YOK	+
Mar	46.112	0.000	1.152	VAR	+	40.469	0.007	0.732	VAR	+
Apr	49.303	0.064	- 0.508	YOK	-	45.567	0.019	- 0.744	VAR	-
May	58.472	0.311	0.369	YOK	+	49.790	0.616	0.212	YOK	+
Jun	47.458	0.046	0.849	VAR	+	43.054	0.105	0.547	YOK	+
Jul	15.138	0.477	- 0.105	YOK	-	15.166	0.382	- 0.130	YOK	-
Aug	11.467	0.633	0.052	YOK	+	13.030	0.600	0.056	YOK	+
Sep	18.365	0.204	0.164	YOK	+	17.859	0.110	0.158	YOK	+
Oct	31.777	0.357	- 0.313	YOK	-	31.591	0.568	- 0.147	YOK	-
Nov	43.982	0.898	- 0.023	YOK	-	37.627	0.616	- 0.213	YOK	-
Dec	50.227	0.258	0.454	YOK	+	46.465	0.771	0.166	YOK	+
Ann (Sum)	454.385	0.001	3.782	VAR	+	419.029	0.268	1.122	YOK	+
Win	44.104	0.005	0.519	VAR	+	41.625	0.345	0.184	YOK	+
Spr	51.296	0.064	0.348	YOK	+	45.275	0.600	0.113	YOK	+
Sum	24.687	0.268	0.206	YOK	+	23.750	0.334	0.171	YOK	+
Aut	31.375	0.735	- 0.060	YOK	-	29.026	0.507	- 0.097	YOK	-

Yozgat ve Kırıkkale illerinin Mann-Kendall analizi sonuçları, Z_s değerleri ile Şekil 2'de gösterilmiştir. Mann-Kendall Z_s değerlerine göre, Yozgat ilinde Ocak, Mart ve Haziran aylarında, Kırıkkale ilinde ise

Mart ve Nisan aylarında Z_s değerleri 1.96'dan büyük olduğu için trendin varlığı gözlemlenmektedir. Bu değerler, belirtilen aylarda yağış verilerinde istatistiksel olarak anlamlı bir eğilimin bulunduğunu göstermektedir.



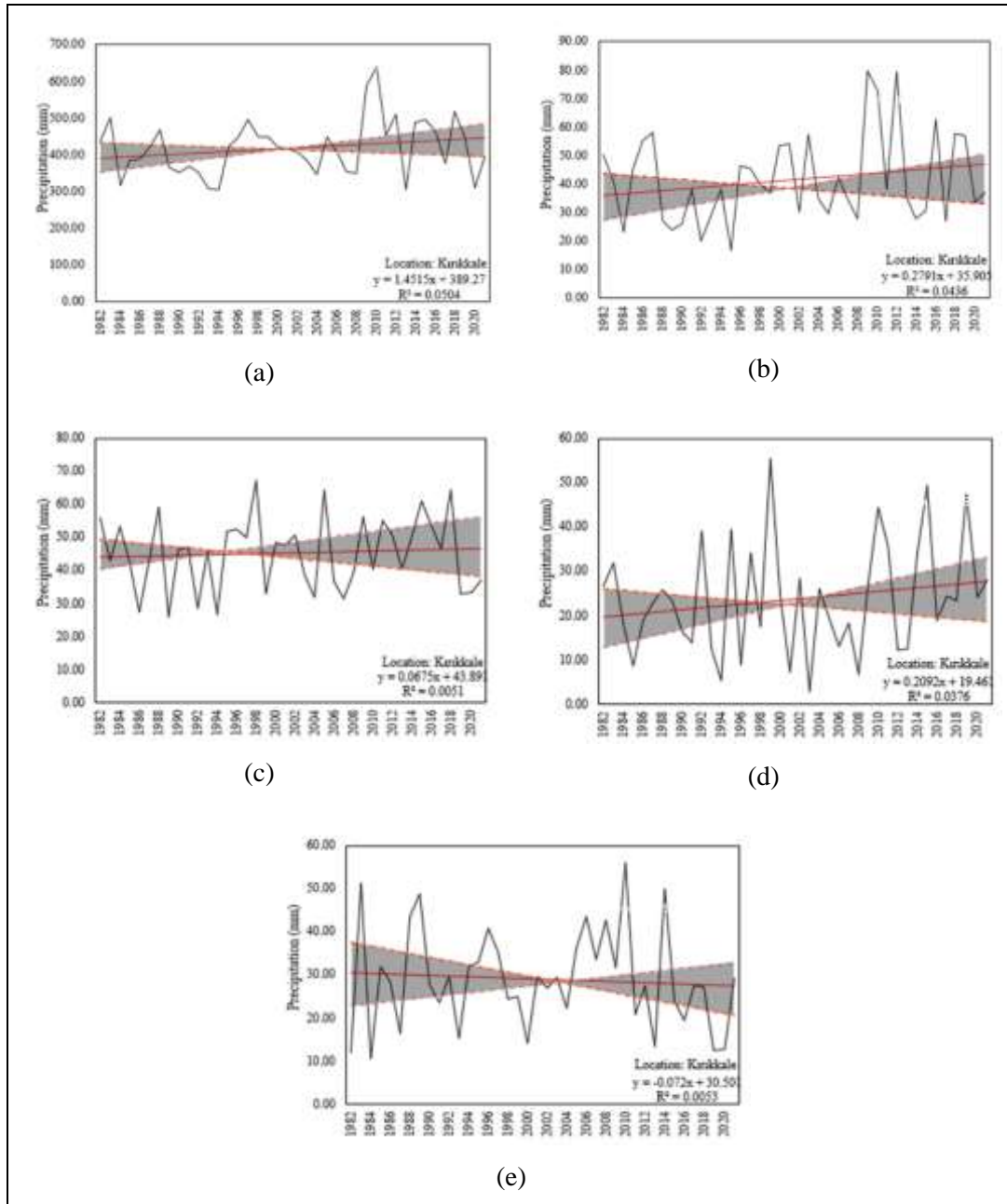
Şekil 2. Yozgat ve Kırıkkale illerinin Mann Kendall Analizi Z_s değerleri



Şekil 3. Yozgat ili yıllara göre Theil-Sen grafikleri (a: Ortalama; b: Kış; c: İlkbahar; d: Yaz; e: Sonbahar)

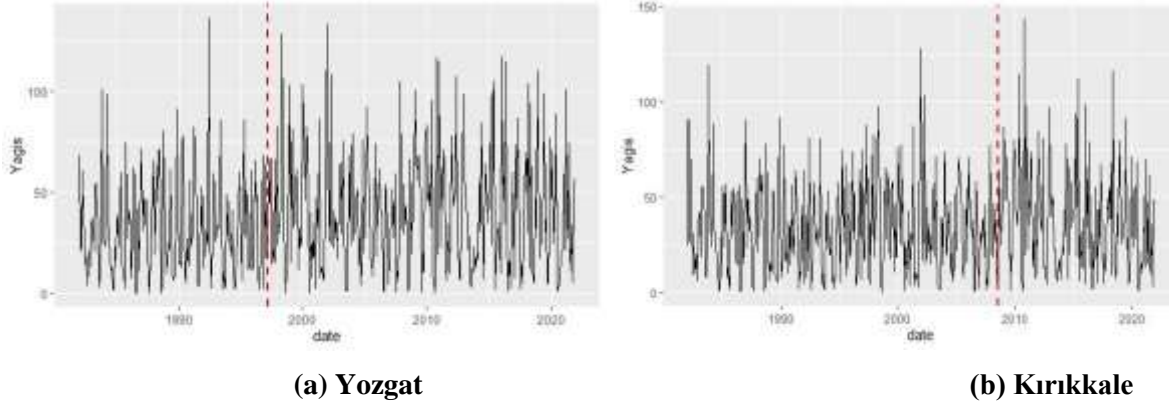
Yozgat ili için 1982-2021 yılları arasındaki yağış verilerine Theil-Sen grafikleri üzerinden yapılan analizde, ortalama değerler için en yüksek R^2 değeri 0.24 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, en düşük R^2 değeri ise sonbahar mevsiminde 0.0013 olarak tespit edilmiştir. Bu düşük R^2 değeri, sonbahar mevsiminde yağış verilerinde istatistiksel olarak anlamlı olmayan ama bir düşüş olduğunu göstermektedir. Bu durum, Mann-Kendall ve Sen's Slope değerleriyle de uyumlu bir şekilde değerlendirilmiştir, çünkü bu analizler de düşüş eğilimini desteklemektedir (Şekil 3).

Kırıkkale ili için 40 yıllık yağış verilerine Theil-Sen grafikleri üzerinden yapılan analizde, ortalama değerler için en yüksek R^2 değeri 0.05 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, en düşük R^2 değeri ise ilkbahar mevsiminde 0.0051 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, Mann-Kendall ve Sen's Slope değerleriyle de uyumlu bir şekilde değerlendirilmiştir, çünkü bu analizler de en düşük eğilimini desteklemektedir. Bu veriler, ilkbahar mevsiminde yağışlarda en düşük eğilimin olduğunu göstermektedir, ve bu durum Theil-Sen analizi sonuçlarıyla birleştirildiğinde daha sağlam bir sonuç elde edilmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Kırıkkale ili yıllara göre Theil-Sen grafikleri (a: Yıllara; b: Kış; c: İlkbahar; d: Yaz; e: Sonbahar)

Yozgat ve Kırıkkale illerinde 1982-2021 yılları arasında yağış verileri üzerinde Pettitt Testi ile gerçekleştirilen kırılma analizi sonuçlarına göre, Yozgat ili için 1997 yılının Mart ayında, Kırıkkale ili için ise 2008 yılının Ağustos ayında belirgin bir değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 5). Bu sonuçlar, söz konusu tarihlerde yağış verilerinde istatistiksel olarak anlamlı bir değişim veya kırılma olduğunu göstermektedir. Bu tür kırılma analizleri, zaman içindeki değişimleri belirlemek ve belirli bir dönemdeki anomalileri tanımlamak adına önemli bir araçtır.



Şekil 5. Yozgat ve Kırıkkale illerinin yağış parametrelerinin Pettitt testi sonuçlarının grafikleri

Pettitt testi sonucunda elde edilen ortalama değerler, Tablo 2'de sunulmuştur. Bu tabloya göre, Yozgat'ta değişim noktasına kadar olan ortalama yağış miktarı 32.63 mm iken, değişim tarihinden sonraki dönemde bu değer 41.06 mm olarak hesaplanmıştır. Kırıkkale için ise değişim noktasına kadar olan ortalama yağış miktarı 33.22 mm iken, değişim tarihinden sonraki dönemde bu değer 38.29 mm olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, belirtilen değişim noktalarının ardından yağış miktarında gözlemlenen artışın büyüklüğünü yansıtmaktadır.

Tablo 2. Yozgat ve Kırıkkale illerinin ortalama ve kırılma değeri tarihlerindeki yağış ortalamaları

	Yozgat		Kırıkkale	
	Tarih	Yağış (mm)	Tarih	Yağış (mm)
Pettitt Testi	1982.01-1997.02	32.63	1982.01-2008.07	33.22
	1997.04-2021.12	41.06	2008.08-2021.12	38.29
Aritmetik Ortalama	1982-2021	37.86	1982-2021	34.92
	1982-1991	32.88	1982-1991	33.33
	1992-2001	37.06	1992-2001	33.89
	2002-2011	40.93	2002-2011	36.50
	2012-2021	40.59	2012-2021	35.95

SONUÇLAR

Yozgat ilinin yağış verileri incelendiğinde ilk 30 yılın (1982-2011) ortalaması 1.215 mm gün-1 iken, son 10 yılın (2012-2021) ortalaması 1.334 mm gün-1 olarak hesaplanmıştır. Yani son 10 yıldaki yağış miktarının ilk 30 yıla göre %9.82 oranında arttığı tespit edilmiştir. Aylık yağış paterni incelendiğinde, Mart ayının yağışlarda artış eğiliminin en yüksek olduğu, Nisan ayının ise yağışlarda en yüksek düşüşe sahip olduğu, ancak herhangi bir eğilimin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca mevsimlerdeki yağış eğilimi incelendiğinde, kış mevsiminde sadece kış mevsiminde artış olduğu, diğer mevsimlerde ise yağış bakımından artış olduğu ancak eğilimin belirlenemediği sonucuna varılmaktadır.

Kırıkkale ilinin yağış verileri incelendiğinde ilk 30 yılın (1982-2011) ortalaması 1.13 mm gün-1 iken, son 10 yılın (2012-2021) ortalaması 1.18 mm gün-1 olarak hesaplanmıştır. Yani son 10 yıldaki yağış miktarının ilk 30 yıla göre %3.98 oranında arttığı tespit edilmiştir. Aylık yağış paterni incelendiğinde, Mart ayının yağışlarda artış eğiliminin en yüksek olduğu, Nisan ayının ise yağışlarda en yüksek düşüşe sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca mevsimlerdeki yağış eğilimi incelendiğinde, sonbahar hariç diğer mevsimlerde artış olduğu ancak eğilimin belirlenemediği sonucuna varılmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar mühendislerin Yozgat ve Kırıkkale’de su kaynakları yapılarını tasarlarırken ve tarım sektöründeki karar vericilerin işini kolaylaştırmasını sağlamaktadır. Özellikle yağış değişkenliğinin önemli etkisi ve yağışın incelenen bölgedeki tarımsal büyümeyi tetikleyen temel bir faktör olması göz önüne alındığında, bölge genelinde yağış trendlerini doğru bir şekilde belirlemek, tarım ve endüstri gibi çeşitli sektörler arasında farkındalık yaratabilmektedir.

Değişen yağış modellerinin daha iyi anlaşılması, tarımsal üretim, sulama, endüstriyel ve evsel kullanımlar için gelişmiş su yönetimi stratejilerine katkıda bulunacak ve ayrıca sulama altyapısının, sel ve kuraklık yönetimi planlamasının daha iyi tasarlanmasına ve yönetilmesine yardımcı olacaktır. Genel olarak, iklim değişikliği ile birlikte değişen yağış düzenlerinin daha iyi anlaşılması, tarımsal üretim, sulama, endüstriyel ve evsel kullanım için gelişmiş su yönetimi stratejilerinin geliştirilmesini ve ayrıca sulama altyapısının, sel ve kuraklık yönetiminin daha etkili bir şekilde planlanmasını ve yönetilmesini kolaylaştıracaktır.

KAYNAKLAR

Alifujiang, Y., Abuduwaili, J., & Ge, Y. (2021). Trend analysis of annual and seasonal river runoff by using innovative trend analysis with significant test. *Water*, 13(1), 95. <https://doi.org/10.3390/w13010095>

Atta-ur-Rahman, Dawood, M. (2017). Spatio-statistical analysis of temperature fluctuation using Mann–Kendall and Sen’s slope approach. *Clim Dyn* 48, 783–797. <https://doi.org/10.1007/s00382-016-3110-y>

Bellard, C., Bertelsmeier, C., Leadley, P., Thuiller, W., & Courchamp, F. (2012). Impacts of climate change on the future of biodiversity. *Ecology Letters*, 15(4), 365-377. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2011.01736.x>

Chattopadhyay, G., Chakraborty, P. & Chattopadhyay, S. (2012). Mann–Kendall trend analysis of tropospheric ozone and its modeling using ARIMA. *Theor Appl Climatol* 110, 321–328. <https://doi.org/10.1007/s00704-012-0617-y>

Dawson, B., & Trapp, R. G. (2004). *Basic & Clinical Biostatistics*. McGraw Hill Professional.

Douglas, E. M., R. M. Vogel, & C. N. Kroll. (2000). "Trends in floods and low flows in the United States: impact of spatial correlation." *Journal of hydrology* 240:1-2, 90-105. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00336-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00336-X)

Gilbert, R. O. (1987). *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. John Wiley & Sons.

Gocić, M. & Trajković, S. (2013). Analysis of changes in meteorological variables using mann-kendall and sen's slope estimator statistical tests in serbia. *Global and Planetary Change*, 100, 172-182. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2012.10.014>

Ikiel, C. (2022). Erosion risk analysis in Sapanca Lake Basin: Sapanca Gölü Havzası’nda erozyon risk analizi. *Journal of Human Sciences*, 19(4), 625-640. <https://doi.org/10.14687/jhs.v19i4.6340>

Kendall, M. G. (1948). *The advanced theory of statistics*. Vols. 1. *The Advanced Theory of Statistics*. Vols. 1., 1(Ed. 4). <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19501403039>

Kim, H., Ha, K., & Lau, W. K. M. (2023). Changes in the sst-precipitation relationship over the indo-pacific warm pool under a warming climate. *Environmental Research Letters*, 18(7), 074031. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/acdf8>

Köprülü, F., Hamad, O., & Kiraz, A. (2023). Perceptions of libyans towards climate change. *International Journal of Ecosystems and Ecology Science (Ijees)*, 13(2), 37-44. <https://doi.org/10.31407/ijeec13.205>

Li, F. & He, L. (2017). The effects of dominant driving forces on summer precipitation during different periods in beijing. *Atmosphere*, 8(3), 44. <https://doi.org/10.3390/atmos8030044>

Madsen, H., Lawrence, D., Lang, M., Martinková, M., & Kjeldsen, T. (2014). Review of trend analysis and climate change projections of extreme precipitation and floods in europe. *Journal of Hydrology*, 519, 3634-3650. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.11.003>

- Mann, H. B. (1945). Nonparametric Tests Against Trend. *Econometrica*, 13(3), 245-259. <https://doi.org/10.2307/1907187>
- MGM (2023). İllerimize Ait Genel İstatistik Verileri, <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=A>
- NASA Langley Research Center. (2019). Prediction Of Worldwide Energy Resource (POWER) Project: Monthly 2.0.0 version [Data set]. NASA Power. 18 June 2023, <https://power.larc.nasa.gov/>
- Nguyen, V. & Wang, H. (1998). Regional estimation of short duration rainfall extremes. *Water Science and Technology*, 37(11), 15-19. <https://doi.org/10.2166/wst.1998.0425>
- Pettitt A. N. (1979), "A Non-Parametric Approach to the Change-Point Detection", *Applied Statistics*, Cilt 28, s.126-135. <https://doi.org/10.2307/2346729>
- Sen, P. K. (1968). Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *Journal of the American Statistical Association*, 63(324), 1379-1389. <https://doi.org/10.2307/2285891>
- Shahid, S. (2010). Rainfall variability and the trends of wet and dry periods in bangladesh. *International Journal of Climatology*, 30(15), 2299-2313. <https://doi.org/10.1002/joc.2053>
- Sneyers, R. (1991). On the statistical analysis of series of observations. *On the Statistical Analysis of Series of Observations.*, No. 143. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19912451385>
- Sulistyawati, S. & Nisa, I. (2016). Climate change and health teenager's perceptions as a basis for interventions. *International Journal of Public Health Science (IJPHS)*, 5(3), 267. <https://doi.org/10.11591/ijphs.v5i3.4795>
- Taha, M. E. B., Eliw, M., Elesawi, A. E., Shehata, H. M. A., Ewis, D. M., & Goma, A. T. (2022). An economic repercussion to the impact of climate change on the most important egyptian food security crops. *Journal of Pharmaceutical Negative Results*, 1879-1893. <https://doi.org/10.47750/pnr.2022.13.s03.284>
- Trenberth, K. E. (2011). Changes in precipitation with climate change. *Climate Research*, 47(1), 123-138. <https://doi.org/10.3354/cr00953>
- TUİK. (2023). Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları, 2022, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=49685>
- Ozili, P. K. (2020). Effect of climate change on financial institutions and the financial system. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3554310>
- Westra, S., Alexander, L. V., & Zwiers, F. W. (2013). Global increasing trends in annual maximum daily precipitation. *Journal of Climate*, 26(11), 3904-3918. <https://doi.org/10.1175/jcli-d-12-00502.1>
- Xystrakis, F., Kallimanis, A. S., Dimopoulos, P., Halley, J. M., & Koutsias, N. (2014). Precipitation dominates fire occurrence in greece (1900–2010): its dual role in fuel build-up and dryness. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 14(1), 21-32. <https://doi.org/10.5194/nhess-14-21-2014>

ÇİNKO İÇEREN HAMMADDE VE ATIKLARDAN KATODİK ÇİNKO KÜLÇE ÜRETİMİNDE VERİMLİLİĞİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY FOR THE PRODUCTION OF CATHODIC ZINC INGOT FROM ZINC-CONTAINING RAW MATERIALS AND WASTES

*Yusuf Eminoğlu**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Sivas.

<https://orcid.org/0000-0003-2342-5848>

Prof. Dr. Ünsal Açikel

<https://orcid.org/0000-0003-4969-8502>

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Sivas.

ÖZET

Çalışmada Zn metalinin farklı hammaddelerden üretilmesi incelenmiştir. Hammadde olarak %10-13 (liç artığı veya cevher) ve %65-74 Zn içeren (kalsine) hammaddeler ile ayrı ayrı veya bunların karışımı kullanılarak 0.8-2.5 pH aralığında çözümlendirme (liç) işlemleri yapılmış ve sonrasında arıtma işlemleri ile elektrolitik çinko çözeltisi elde edilmiştir. Liç işlemi için sülfürik asit kullanılmıştır. Çözeltideki Fe⁺² iyonlarının Fe⁺³ iyonlarına yükseltilmesi için H₂O₂ ve KMnO₄ yükseltgenlerinden faydalanılmıştır. Liç artığındaki çözünebilir çinkonun çözümlendirilmesi için optimum şartlar; 400 g katı/L pulp oranında 25-40 °C sıcaklık, pH=2-2.5 aralığı ve reaksiyon süresi 2 saat olarak bulunurken karbonatlı cevher için bu değerler pulp oranı = 400 g katı/L, sıcaklık=70-75 °C, pH=1.2-1.5 aralığı, reaksiyon süresi= 2 saat şeklinde olmuştur. Liç işlemi sonrasında kalsine (veya kalsin) içinse optimum çözündürme şartları 200 g katı/L katı/sıvı (pulp) oranında 75 °C sıcaklık, pH=1.5-1.8 aralığı ve reaksiyon süresi 4-6 saat olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Çinko, Liç, Atık, Külçe, Metalurji.

ABSTRACT

In this study, the production of Zn metal from different raw materials was investigated. With raw materials, containing 10-13% Zn (leach residue or ore) and 65-74% Zn (calcine) as raw materials, dissolution (leaching) processes were carried out in the pH range of 0.8-2.5 either separately or by using a mixture of these, and then with purification processes electrolytic zinc solution was obtained. Sulfuric acid was used for the leaching process. The oxidants H₂O₂ and KMnO₄ were used to increase the Fe²⁺ ions in the solution to Fe³⁺ ions. The optimum conditions for the leaching of soluble zinc in the leach residue are found to be 400 g/L solid/liquid (pulp) ratio at 25-40 °C temperature, pH=2-2.5 range and reaction time of 2 hours, while these values for carbonate ore are pulp ratio = 400 g/L solid/liquid, temperature=70-75 °C, pH=1.2-1.5 range, reaction time=2 hours. Optimum leaching conditions for calcine after leaching were found to be 200 g/L pulp at 75 °C temperature, pH=1.5-1.8 range and reaction time 4-6 hours.

Keywords: Zinc, Leaching, Waste, Ingot, Metallurgy.

GİRİŞ

Çinko çok eski çağlardan beri bilinirken üretimi ve işlenmesi net olarak anlaşılmadığı için diğer metallere karışabilen bir maddedir. Çinko endüstrisi, artan çinko talebine bağlı olarak dünyanın en önemli demir dışı endüstrilerinden biridir. Bu nedenle kendi endüstrisinin hızlı gelişimini etkiler ve

genel olarak ekonomideki etkisi yüksektir. Çinko sülfür cevherleri dünyadaki çinko metalinin ana kaynağıdır, ancak diğer taraftan, çinko oksit, çinko karbonat cevherleri ile çinko külü, çinko cürufu, elektrik ark ocağı baca tozları (EAFD), liç kalıntıları vb. gibi farklı ikincil kaynaklardan da üretilir. Küresel madenlerde kurşun ve çinko üretimlerinin yaklaşık %95'i sülfür tipi cevherlerden, yani galen (PbS) ve sfaleritten (ZnS) elde edilirken, kurşun ve çinkonun sadece %5'i oksitlenmiş, yani sülfür olmayan cevherlerden elde edilir [1].

Pirometalurjik yöntemle, 2014 yılında EAFD'den çinkonun geri kazanılması için en yaygın olarak tercih edilen Waelz fırın teknolojisi bu atığın yaklaşık %90'ını, 2000 yılından itibaren mevcut en iyi teknoloji (EIT) olarak kabul edilen teknikle işlemektedir [2], [3].

Çinko, kullanım açısından demir dışı metaller arasında alüminyum ve bakırdan sonra en önemli üç metalden biridir. Son yıllarda diğer metallerde olduğu gibi dünyada çinkoya olan talebin artması, çinko cevherlerinden metallerin çıkarılması için yoğun çalışmaları gerektirmiştir. Çinko üretimi hem hidrometalurjik hem de pirometalurjik işlemlerle gerçekleştirilebilir. Hidrometalurjik proses esas olarak asit liçi, alkali liç ve amonyak liçi içerir.

Waelz prosesinden elde edilen Waelz oksit (kalsin), hidrometalurjik çözümlendirme işlemi olan nötral liç işlemine tabi tutulur. Çinko liçinde asit tüketimi nedeni ile $pH=4$ 'e doğru yaklaştığı için bu işleme uygulamada “nötr (nötral) liç” denmektedir [4]. Endüstriyel bir kaynaktan çinkonun geri kazanılması için hidrometalurjik işlemin kullanılması, geleneksel fiziksel ayırma yöntemlerinden potansiyel olarak daha verimli olabilir [5], [1].

En yaygın hidrometalurjik çinko işleminde, ZnO bakımından zengin kalsin, önce sülfür veya oksit-karbonat konsantrelerinden üretilir ve daha sonra sülfürik asit çözeltisi ile liç işlemi uygulanır. Sıvı/katı ayırımından sonra, yüklü çözelti saflaştırılır ve metalik çinko üretimi için elektroliz yapılır [6]. Saflaştırma işleminde sementasyon yöntemi kullanılır. Bir sementasyon reaksiyonu, bir çözeltideki soy metal iyonlarının oksitlenen daha az soy bir metalin yüzeyinde biriktirme yoluyla katı metale indirgendiği elektrokimyasal çökeltme olarak tanımlanabilir [7].

Çinko cevherlerinin sülfürik asit liçi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir:

Abdel-Aal [8], düşük dereceli çinko silikat cevherinin sülfürik asit liçinin kinetiğini inceledi ve %10 sülfürik asit konsantrasyonunda, 1/20 g/mL katı/sıvı oranı ile 180 dakika reaksiyon süresi, 70 °C'lik reaksiyon sıcaklığı ve -200 +270 mesh cevher tanecik boyutunda çinkonun yaklaşık %94 verimle çözünmesini sağladı. Bodas [9], çinko silikat cevherinin sülfürik asit ile liçini gerçekleştirmiş ve maksimum çinko ekstraksiyonunun (%95 Zn) 4.5 M sülfürik asit konsantrasyonunda, 70 °C sıcaklık, 1/5 katı/sıvı oranında ve 3 saatlik liç süresinde elde edildiğini bulmuştur. Canbazoğlu ve diğerleri [10], çinkonun düşük tenörlü kurşun-çinko cevherinin sülfürik asit çözeltisinde çözünmesini araştırmışlar ve 5.607 kg asit/kg Zn tüketimi ile %90 çinko ekstraksiyonunun optimum liç koşulları olan; 60 °C sıcaklıkta, 60 dakika reaksiyon süresinde, 100 g/L asit konsantrasyonunda, %83.27 tanecik boyutunun 45 µm'nin altında ve karıştırma hızının 350 rpm olduğu şartlarda sağlanabileceğini bildirmişlerdir. Uysal [11], düşük tenörlü çinko oksit cevherinin sülfürik asit liçi kullanılarak değerlendirilmesini incelemiş ve en iyi liç koşullarını 350 rpm karıştırma hızı, 60 dakikalık liç süresi, 75 g/L asit konsantrasyonu, 80 °C reaksiyon sıcaklığı, %80 tanecik boyutu 60 µm'nin altında ve 1/10 katı/sıvı oranı olarak bildirmiştir.

Liç işleminden sonraki en önemli aşama çözelti temizlemedir. Nötral liçten elde edilen “kirli nötr çözelti” kullanılan hammadde ve katkıların bileşimine bağlı olarak empüriteler içerir. Empüritelerin olumsuz etkisi, hem mevcut verimliliğin düşmesine yansiyabilir -bu, elektrik tüketiminin artmasına neden olur- hem de artan kirlilik içeriği nedeniyle katodik çinko kalitesinin düşmesine neden olur [7].

Bilindiği gibi çinko, çoğunlukla çinko sülfür cevherlerinden üretilir. Çünkü sülfürlerin gangdan ayrılması kolaydır. Çinko sülfür rezervlerinin azalmasıyla birlikte çinko oksit cevherlerinin işlenmesine artan bir odaklanma söz konusudur. Çinko cevherlerini flotasyon yoluyla zenginleştirmek için kapsamlı çalışmalar yapıldı, ancak bu yöntemin çok sınırlı etkisi oldu. Birçok çalışma, çinko oksit cevherleri için hidrometalurjik yolun kullanılmasına odaklandı.

Mohr [12], halihazırda bilinen kaynaklardan küresel çinko üretimlerinin 2031 yılından önce zirve yapacağını tahmin etmektedir ve bu nedenle, gelecekteki talepleri karşılamak için bu metalin alternatif

kaynaklarının bulunması önemlidir. Gelecek vaat eden alternatif kaynaklardan biri, düşük çinko içerikli atıklardır.

Bu çalışmanın amacı, çinko oksit cevherinden sülfürik asit ile liç yapılarak maksimum çinko ekstraksiyonu ve minimum asit tüketimi elde etmektir. Liç süresi, asit konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranı gibi birçok parametrenin çinko liçi üzerinde etkileri araştırılmıştır.

Hidrometalurjik Yolla Çinkonun Liçi

Hidrometalurjik işlemler, düşük çinko içeriğine sahip malzemeleri işlemek için daha çevre dostu olarak kabul edilir. Hidrometalurjik yöntem, bu tür maddeleri işlemek için daha uygundur. Çünkü tüm pirometalurjik işlemler yüksek termal gereksinimlere, ayrıntılı toz toplama sistemlerine sahiptir ve kurşun ile çinkoyu ürün olarak ayırmak için ek işlemler gerektirir [13].

Esas olarak çinko ekstraksiyonu hidrometalurjik veya pirometalurjik yöntem olmak üzere iki farklı yolla gerçekleştirilir [8]. Habashi [14], Gupta ve Mukherjee [15] hidrometalurjik proseslerin pirometalurjik proseslere karşı avantajlarını şu şekilde özetlemiştir:

İlk olarak, pirometalurjide yüksek sıcaklık gerektiğinden yüksek enerji tüketimi ve geri kazanım için çok fazla yakıt gerekir, ancak hidrometalurjik işlemler düşük sıcaklıkta (100 °C'nin altında) gerçekleştirilir.

Bir diğer önemli nokta da pirometalurjik işlemlerde SO₂ oluşumudur. H₂SO₄ yapmak için SO₂ yeterli değilse, bertarafı çok büyük bir problemdir. Pirometalurjik yöntemde yüksek miktarda gang minerali varlığından dolayı düşük tenörlü cevherlerin arıtılması için ekstra enerji gerekmele birlikte, hidrometalurjik yöntemlerde seçici bir çözücü kullanılarak bu sorun ortadan kaldırılabilir. Son olarak, hidrometalurjik operasyonlar küçük ölçekte gerçekleştirilir ve pirometalurjik operasyonlardan daha düşük sermaye yatırımı gerektirir.

Jha ve diğerleri [16], İngiltere'deki Warren Spring Laboratuvarı'nda, çinko ferrit ve çinko oksit olarak %36 Zn'ye sahip EAF (elektrik ark ocağı) tozunun sülfürik asitle liçini gerçekleştirmiş ve pH=2'de %85 ila %90 Zn geri kazanımına ve pH=3 ila 4 arasında 90 °C'de %80 Zn geri kazanımına ulaşmıştır.

Asidik liç işlemi kullanılarak, önemli miktarda çinko içeren cüruftan çinkonun geri kazanımı Kurama ve Göktepe [17] tarafından araştırılmıştır. Geri kazanımı artırmak için seyreltik ve ardından konsantre sülfürik asitte iki aşamada liç testleri yapılmıştır. Cürufta bulunan çinko ferriti çözmek için konsantre sıcak asit liç adımı uygulanarak atmosferik liç ile yaklaşık %77 Zn ekstraksiyonunun sağlanabileceği bulunmuştur.

Bu çalışmada ülkemizde ve dünyada gün geçtikçe değer kazanan ve hammadde kaynakları sürekli azalan veya değişen Zn metalinin farklı hammaddelerden ve bu hammaddeler için optimum şartlarda üretilmesi incelenmiştir. Pirometalurjik işlem kullanılmadan doğrudan hidrometalurjik işlemlerle çinko çözültüsü elde edilmeye çalışılmış ve bu çözültüden elektrolitik çinko üretilmiştir. Ancak direkt olarak hidrometalurjik yöntem kullanılması ile mekanik olarak işletme zorluğu, işçilik fazlalığı ve kapasitenin düşük olması gibi dezavantajlar görülmüştür. Ortalama %10-13 Zn içeren hammadde pirometalurjik işlem görmeden doğrudan liç ünitesinde işlendiğinde 30 g/L Zn içeren spent asit kullanılarak 70 g/L Zn içeren fresh çözültü elde etmek için 1 litre spent içerisinde 450-500 g katı madde beslenip liç edilmesi gerekmektedir. Bu da çözültü yoğunluğunu artırmıştır. Bu sebeple çözünme verimi düşmüştür. Bu verim düşüşünü ekarte etmek için liç sonrası oluşan katı artığa yıkama işlemi uygulanarak daha yüksek verim elde etmek amaçlanmıştır. Düşük Zn içerikli hammaddeler kullanıldığında ekstradan bir zenginleştirme basamağı kullanılarak fazla maliyetin düşürülmesi hedeflendi. Bu şekilde; aynı işlem basamakları artırılarak düşük Zn konsantrasyonlu (60-80 g/L) çözültü elde etmektense yüksek konsantrasyonlu Zn (120-150 g/L Zn) çözültüsü elde etmek daha düşük maliyetli olmuştur.

MATERYAL VE METOT

Metalik Çinkonun Kazanılması

Bu çalışmada hangi yöntemlerin daha avantajlı olduğu işletme şartlarına göre değiştiği için yöntemler, kullanılan hammadde, enerji maliyeti, işçilik, zararlı atık ve zararlı kimyasalların oluşma durumuna göre incelenmiştir.

Çalışmada yüksek çinko içeren kalsine (%72 Zn) ve düşük çinko içeren atık ve hammaddelerden (%10-12 Zn) liç işlemi ile çinkonun çözümlendirilmesi (liç), arıtılması ve ardından elektroliz işlemi ile metal çinkonun kazanılması incelenmiştir.

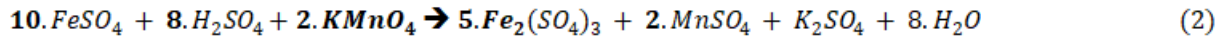
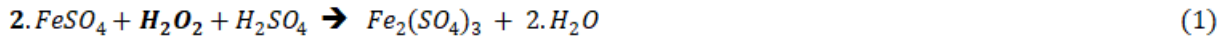
Çinko içeren liç ve flotasyon artığı kurutulup toz formuna öğütüldükten sonra 400 g katı/L olacak şekilde tartılıp demineralize su ve spent asit içine alınan katı 400 d/dk hızında sürekli karıştırıldı. Damla damla sülfürik asit eklenip çözülerek liç işlemine tabi tutuldu. Pirometalurjik yolla elde edilmiş olan kalsin de (toz çinko konsantrisi) 200 g katı/L olacak şekilde demineralize su içerisinde alındı. Yine damla damla sülfürik asit eklenip 400 d/dk hızında karıştırıldı.

İstenen seviyelerde sabitlenen pH sonrasında karışımlara içerisinde bulunan Fe miktarına göre teorik miktarda $KMnO_4$ verildi. Ardından %30 (a/a) CaO çözeltisi eklenerek pH değerleri 4.5-5.0 aralığına getirildi. pH'lar sabitlendikten sonra süzülen karışımlarda katı ve çözelti kısmında ayrı ayrı Zn değerleri ile safsızlıklar okundu.

Bu işlemler farklı katı/sıvı oranlarında, farklı sıcaklık, süre ve pH'larda tekrarlandı. Deneyler 3 farklı hammadde için uygulandı. Bunlardan birincisi daha az asit gereksinimi olan önceden Kayseri Çinkur fabrikasında liç işlemi görmüş olan "Liç Artığı (%11-12 Zn)" ve ikincisi Dedeman Madencilik'in Kayseri'deki flotasyon ünitesine ait olan "Cevher Flotasyon Artığı (%11-13 Zn)" dir. Cevher flotasyon artığının liçi için 500 mL sabit hacimde spent asit + su (150 g/L H_2SO_4 içeren 350 mL spent asit + 150 mL demineralize su) kullanılarak işletme ortamındaki şartlar oluşturulmuştur. Yine liç artığının liçi için 500 mL sabit hacimde demineralize su ve derişik (%98) sülfürik asitten faydalanılmıştır. Üçüncü hammadde ise yüksek Zn ihtiva eden (%60-75 Zn) kalsinedir. pH'ı düşürmek için sülfürik asit kullanılmıştır. pH'ı yükseltmek için %30 (a/a) kireç içeren $Ca(OH)_2$ çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen çözeltilere çinko tozu ile sementasyon yöntemi uygulanarak arıtma işlemi yapıldı. Arıtma işleminden sonra çözeltilerin AAS cihazı ile elementel analizi yapıldı. Uygun aralıklarda safsızlık içerdiği görülen çözeltilere elektroliz işlemi uygulandı. İstenen miktarın üzerinde safsızlık içeren çözeltiler tekrar arıtma işlemine tabi tutuldu. Elektroliz sonrasında elde edilen her Zn levhasında kalite ve oluşum evreleri incelendi.

Demirin Yükseltgenmesi

Nötral liç şartlarında çözeltilere geçen demirin çöktürülmesi gerekir. +2 değerli demir yükseltgenerek +3 değerlikli hale gelmiştir. Bu nedenle çözeltilere yükseltgeyici H_2O_2 veya $KMnO_4$ verildi ve böylece;



şeklinde Fe iyonları Fe^{2+} den Fe^{3+} e yükseltgendi.

Liç işlemi sonunda pH=4-5 seviyelerine çıkarılarak +3 değerlikli Fe ile beraber çinko dışında istenmeyen safsızlıkların bir kısmı hidroksitler şeklinde çöktürüldü.

BULGULAR

Hammaddenin Liçi (Leaching)

Hammadde içerisinde bulunan nötral liç şartlarında çözünür çinko (ZnO , $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ vb.) sülfürik asit çözeltisi içerisinde;

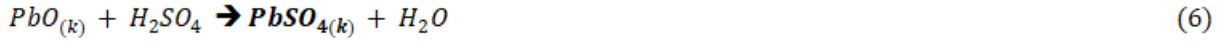


şeklinde nispeten yüksek pH'da (1.5-3.0) ve düşük sıcaklıklarda (30-65 °C) çözülmüştür.

Metal çözünme önceliği $Zn > As > Fe$ şeklindedir ve Pb ile Ag çözünmesi olmamıştır [1]. Çinkonun çoğu ilk 30 dakikada çözelti içinde çözüldü ve daha sonra çinko çözünme süreci yavaşladı.

Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) konsantre sülfürik asitte çözünür ancak çinko ferrit, seyreltik sülfürik asit ile normal liç koşulları altında çözünmez olduğundan oluşumu, proseslerin çinko geri kazanımını sınırlar [18]. Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) nötral liç şartlarında reaksiyon vermemiştir.

Çinko yanında bulunan kurşun oksit;



şeklinde çözünmez sülfat bileşiğine dönüşerek katı atık içerisinde kalmıştır.

Nötral liç ile beraber, demirin çöktürülmesi için pH avantajı yanında çözeltiye geçen bazı safsızlıkların (empürite) çözeltiden ayrıldığı görülmüştür. pH'ın yükseltilmesi ve demirin çökmesi ile birlikte Ge, As, Sb, Cl, F gibi istenmeyen elementlerin derişimleri de azalmıştır.

Liç Artıklarının İşlenmesi

Çözelti temizleme – Pürifikasyon

Çözeltideki empüritelerin çinko redüksiyon elektrolizinden önceki ppm cinsinden kabul edilebilir maksimum değerleri Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Çinko elektrolizine zararlı elementlerin çözeltide olabilecek maksimum değerleri.

Element	Co	Ni	Cd	Fe	As
Maks. değer (ppm)	1.5	1.5	5	5	0.5
Element	Sb	Ge	Se	F	Cl
Maks. değer (ppm)	0.5	0.5	0.5	10	300

Çinko sülfat çözeltisinin çok berrak bir çözelti olması ve aşağıdaki özelliklere sahip olması durumunda yüksek rafine derecesine sahip olduğu kabul edilir [19]. Pürifikasyon Prosesi [19]'nde belirtilen maksimum empüriteler Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 2. Pürifikasyon Prosesi [19]'nde belirtilen pürifikasyon sonrası çinko çözeltisinin ihtiva edebileceği maksimum empüriteler [19].

Element*	
$Fe^{2+} < 5$ ppm	* = Şartlar
Toplam Fe <15 ppm	pH = 5-5.5
Sb +As <1 ppm	Katı maddeler <0.5 ppm

Zn Tozu Sementasyonu

Çinkonun elektrolizi, elektrolit çözeltideki empüritelerden fazla miktarda etkilendiği için elektrolitte bulunan Cd, Sb, Ge, Co, Ni ve Cu gibi elektropozitif iyonların çözeltiden giderilmesi gerekmektedir.

Safsızlıkların olumsuz etkisi, hem mevcut verimliliğin düşmesine yansiyabilir - bu, elektrik tüketiminin artmasına neden olur - hem de artan kirlilik içeriği nedeniyle katot çinko kalitesinin düşmesine neden olur [7].

Bu iyonların giderilmesi için; Sementasyon, en basit ve en eski hidrometalurjik yöntemdir. Değerli metallerin geri kazanılmasının yanı sıra istenmeyen safsızlıkların giderilmesi için ekstraktif metalürji de kullanılmıştır [20], [21].



Denklem (7)'de M ile; ya Cd, Cu, Ni ya da Co gibi empüriteler temsil edilmektedir.

Çinkoya göre daha elektropozitif durumdaki iyonlar, çözeltilerden katodik tepkime gereği (e^- alan) çökerken, temas durumundaki çinko da anodik tepkime gereği (e^- veren) çözeltilere geçmektedir. Metal çöktürmenin yanında H^+ iyonları da H_2 gazına dönüşmektedir [4]. Bu tepkime istenmediğinden bu oluşumu minimuma indirmek için sementasyon işlemi $pH=5$ gibi düşük asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilir.

Sementasyon tepkimesi, elektrolit çözeltilere ilave edilen atomize Zn metali (<150 mikrometre) ile gerçekleştirilmiştir.

Çoğu araştırma, çözeltilerin sıcaklığı, çinko tozu partikül boyutu, eklenen çinko tozu miktarı, aktivatör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi optimum saflaştırma koşullarını belirlemeye yönelik deneylere odaklanmıştır [22], [23].

ELEKTROLİZ

Temiz nötr çözeltilerdeki Zn, elektrolitik redüksiyonla Al katotlar üzerinde toplanmıştır. Elektroliz hücrelerine giren elektrolitin çinko konsantrasyonu $40-70 \text{ g.L}^{-1}$ arasında olup, elektroliz işlemi sonunda üretilen elektrolitte (spent asit) çinko konsantrasyonu $30-60 \text{ g.L}^{-1}$ civarına düşmüştür. Toplam elektrolit hacmindeki bu konsantrasyon farkı ürün olarak katotlarda toplanmıştır. Aşırı konsantrasyon düşüşünün elektrik kullanımını artırdığı görülmüştür. Zn'nin redüksiyon elektrolizi sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi (9), (10) ve (11) denklemleri ile verilmiştir;

Anot reaksiyonu,



Katot reaksiyonu,



Hücre (Toplam) reaksiyonu;



Redüksiyon elektrolizinde denge hücre potansiyeli, aktivitelerin 1 olduğu şartlarda, 2.03 V olup pratikte 3.3-3.5 V arasında değişmektedir. Kısaca, $E = E^o + (\text{aşırı voltaj}) = 3.3-3.5 \text{ V}$ ise yaklaşık 1.3-1.32 V'luk aşırı voltaj; çözeltilerin konsantrasyonu, temas noktalarındaki kayıplar, anot yüzeyinin Mn çamuru (MnO_2) ile kaplanarak pasifleşmesi gibi nedenlerden ileri gelen voltaj kaybıdır [4].

Elde edilen elektrolit çinko çözeltilerine 3.2-3.3 V arası bir gerilim uygulanarak çinkonun Al katotlar üzerinde toplanması sağlanmıştır.

LİÇ (ÇÖZÜMLENDİRME) DENEYLERİ

Çinkur liç artığı için yapılan deneyler

Addemir [24], konsantre sülfürik asitte pişirerek Çinkur nötr liç artığının metalurjik değerlendirmesini inceledi. Bu alternatif çalışmanın iki ana adımı vardı. Biri, artık ve sülfürik asidin önceden belirlenmiş oranda karıştırılmasından sonra $150-250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den başlayarak pişirme aşamasıdır. Bu adımda, artıktaki çinko ferrit ve demir oksit bileşikleri, suda çözünür çinko sülfat ve demir sülfat bileşiklerine dönüştürülür. İkinci aşamada, birinci aşamada elde edilen tortu, $Fe_2(SO_4)_3$ 'ü Fe_2O_3 'e dönüştürmek için $600-650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı. Bu pişmiş kek su ile süzülür ve %90'ın üzerinde çinko geri kazanımı elde edildi. Ayrıca bu işlem sonunda çevreye zararlı olmayan hematit olarak elde edildiğinden demir çözünmesi çok düşük (%7 civarında) olmuştur.

Çinkur liç artığı ile ilgili en son çalışma Turan ve diğerleri [6] tarafından çinko-kurşun karbonat cevherlerini işleyen bir Waelz fırınından kek olarak atılan çinko tesisi artığından çinko ve kurşun geri kazanımı araştırıldı. İlk olarak eşit katı/sıvı oranında artık/ H_2SO_4 ile kavrulduktan sonra kalıntıdan çinkonun geri kazanılması için $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1/5 katı/sıvı oranında 60 dakika su liçi yapılmıştır. Ferrit yapının ayrışması için artığın H_2SO_4 ile karıştırılmasından sonra kavurma aşamasına ihtiyaç duyulduğunu ve

200 °C'de 30 dakika kavurma sonrasında yaklaşık %85 gibi yüksek çinko kazanımı elde edilebileceğini belirtmişlerdir. İkinci adım, ikincil liç artığından kurşunun geri kazanılması için gerçekleştirilmiştir.

Liç artığı daha önce sülfürik asit ile işlem gördüğü için sülfat formundadır. Bu sebeple asit gereksinimi karbonatlı cevhere göre daha düşük oldu. Ayrıca nispeten daha yüksek pH'ta çinko çözünme reaksiyonu tamamlandı.

Katı/Sıvı (Pulp) Oranı

Yapılan çalışmalarda katı/sıvı oranının artmasıyla verimin büyük ölçüde düştüğü görülmüştür. Düşük Zn içerikli hammaddeler kullanıldığında maliyet açısından sistemi maksimum kapasite çalıştırmak için en yüksek katı/sıvı oranında çalışılması gerekebilir. Mekanik olarak bu değer 400-450 g katı/L olarak bulunmuştur. Bu değer üzerinde çözelti viskozitesi aşırı artarak mekanik çalışmayı durdurma derecesine getirmiştir. O yüzden bütün deneyler 400 g katı/L şartlarında yapılmıştır. Bu katı/sıvı oranında yoğunluk 1.37-1.40 g/mL olarak ölçülmüştür. Liç artığı atık kekinde ortalama %4-5 Zn çözünmeden kalmıştır. Yapılan deney sonuçları Tablo 3. ile eşleşmekte olup pulp yoğunluğu arttıkça verim düşmüştür.

Rüşen [18], yaptığı çalışmasında pulp yoğunluğunun etkisini görmek için 1/4, 1/5 ve 1/6 g/mL olmak üzere üç farklı katı-sıvı oranı incelemiştir. Bu deneyler sırasında diğer parametreler sabit tutulmuştur: Asit konsantrasyonu: 150 g/L, reaksiyon süresi: 2 saat; reaksiyon sıcaklığı: 95 °C. Deney sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Asit liçinde katı/sıvı oranının çinko ve demir geri kazanımlarına etkisi [18].

Deney kodu	katı/sıvı g/mL	%Zn kazanımı	%Fe kazanımı
AL-15	1/4	69.6	48
AL-6	1/5	71.9	49
AL-16	1/6	72.5	46.9

Asit Kons.:150 g/L, Reak. Sıcaklığı: 95°C, Reak. Süresi: 2 sa

Liç Artığı Çözündürme Sıcaklığı

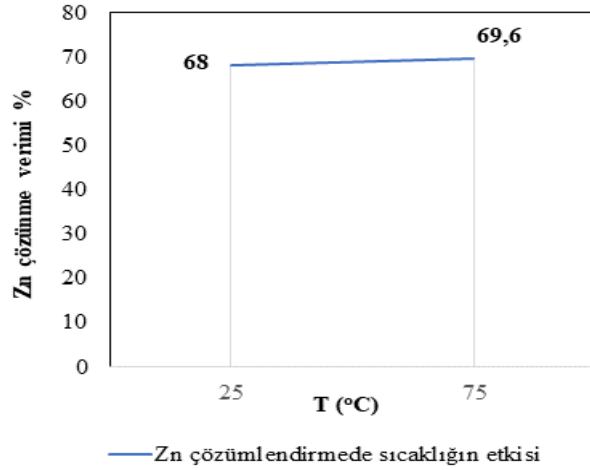
Çözündürme işleminde 2 farklı sıcaklık aralığı uygulandı. Bunlar ısıtma işlemi uygulanmadan 25-50 °C sıcaklık aralığına tekabül eden ekzotermik reaksiyon sıcaklığı ve ısıtma işlemi yapılarak 70-75 °C sıcaklıkta sabit tutulan aralıklardır.

%12 Zn içeren artık liç keki kullanılarak oda sıcaklığında 400 g/L pulp oranında diğer parametreler sabit tutularak reaksiyon başlatılmıştır. Bu deneyde reaksiyon süresi 1 saat, pH=2.5'tir. Elde edilen değerler Tablo 4.'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Çinkur liç artığı sabit pH ve reaksiyon sürelerinde elde edilen veriler.

Parametreler	pH=2.5, T _{son} =35°C, t=1 sa	pH=2.5, T _{son} =75°C, t=1 sa
% Zn verimi	68	69.6
Çözelti Zn derişimi (g/L)	42	42.3
Kullanılan %98'lik H ₂ SO ₄ (g)	26.6	25
Başlangıç Sıcaklığı (°C)	25	70-75
Kalan artık kek (g)	308	312

Tablo 4.'deki veriler kıyaslandığında sıcaklığın 35 °C'den 75 °C'ye çıkarılması verimi %68'den ancak %69.6'ya getirmiştir.



Şekil 1. Diğer tüm parametreler sabitken iki farklı sıcaklıkta Zn çözünme verim grafiği.

Kahraman [25] Çinkur liç kalıntısından maksimum çinko kazanımına ulaşmak için optimum sülfürik asit liç koşullarını araştırmışlardır. Tüm denemeler sonucunda asit liç koşulları 5 M asit konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı, 1/10 katı/sıvı oranı ve 4 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda %47 Zn kazanımı sağlanmış, aynı zamanda %53 Fe çözülmüştür. Artan reaksiyon sıcaklığı ile Fe çözünmesinin keskin bir şekilde arttığı belirtilmiştir.

Kaya ve Çakır [5] sıcaklığın etkisini 25-90 °C aralığında incelemiştir. Liç sıcaklığının toplam çözülmüş ağırlık (%) ve çinko ekstraksiyonu (%) üzerinde önemli bir etkisi olmadığını ayrıca sıcaklık arttıkça asit tüketimi (ton H₂SO₄/çözülmüş ton Zn) arttığını belirtmişlerdir ve en iyi sonuçlarını 25 °C liç sıcaklığında elde etmişlerdir.

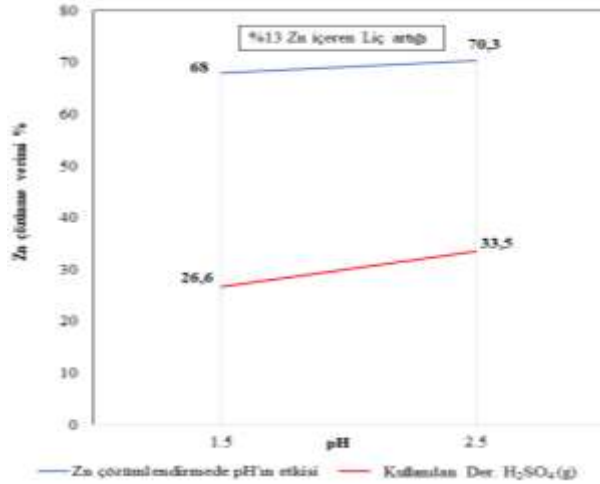
Tablo 4. ve Şekil 1. grafiğinden anlaşılacağı gibi, Kahraman [25] ile Kaya ve Çakır [5] çalışmalarına paralel olarak yüksek sıcaklığın liç (Çinkur) artığındaki Zn'yi çözümlendirmede pek bir etkisi görülmemiştir. Bu sebeple 25-40 °C arasındaki sıcaklık reaksiyon için yeterli düşünülebilir.

Liç Artığı Çözündürmede pH Etkisi

Sıcaklık 25 °C'den başlanarak liç artığını çözümlendirmek için 2 farklı pH değerinde çalışılmıştır. Bunlar pH=1.5 ve 2.5'tur. Tablo 5.'de bu pH'larda elde edilen veriler verilmiştir.

Tablo 5. Çinkur liç artığından sabit sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde elde edilen veriler.

Parametreler	pH =2.5, T _{son} =35 °C, t=1 sa	pH =1.5, T _{son} =38°C, t=1 sa
Artıkta kalan Zn (%)	5.4	5.15
Çözelti Zn derişimi (g/L)	42	47
Kullanılan %98'lik H ₂ SO ₄ (g)	26.6	33.5
Başlangıç Sıcaklığı (°C)	25	25
Kalan artık kek (g)	308	309.4
Zn verimi (%)	68	70.3



Şekil 2. Diğer tüm parametreler sabitken iki farklı pH'ta Zn çözünme verim grafiği ve pH'a göre sarf edilen sülfürik asit miktarları.

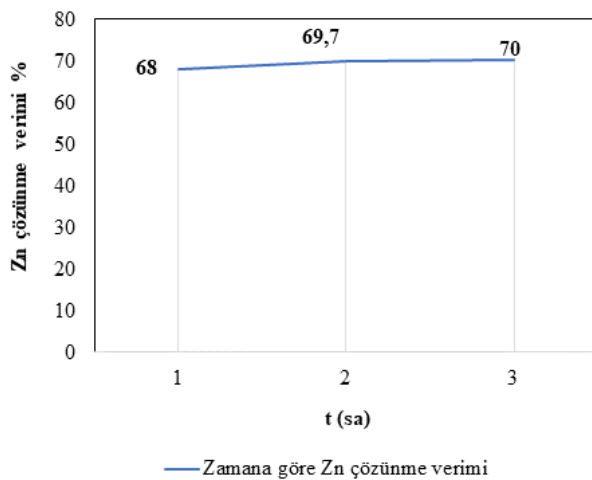
Şekil 2.'deki grafiğe göre düşük pH değerinin Çinkur liç artığı üzerinde verimin artmasında çok fazla etkili olmadığı gibi asit sarfiyatını da artırdığı görülmüştür. Bu sebeple pH değeri 2-2.5 aralığı olarak belirlenmiştir. Trung ve diğerleri [26] tarafından yapılan çalışmada çinkoyu konverter tozundan liç yapmak için sülfürik asit kullandı. Tozdaki çinkonun %70'i liç işlemi ile optimum reaksiyon koşulları altında çözelti içine alındı. Ancak aynı anda az miktarda demir çözüldü. Daha sonra, çözeltinin pH'ını ayarlayarak çözeltideki demirin giderilebileceğini buldular.

Liç Artığı Çözündürmede Reaksiyon Süresinin Etkisi

Reaksiyon süresi kademeli olarak 1 saat, 2 saat ve 3 saat olarak artırılmıştır. Bu reaksiyon sürelerinde ve sabit pH ile sıcaklıktaki değerler Tablo 6.'da verilmiştir.

Tablo 6. Sabit sıcaklık ve pH'ta reaksiyon süresinin Çinkur liç artığındaki %Zn verimine etkisi.

Parametreler	pH =2.5, T _{son} =35-40°C, t= 1 sa	pH =2.5, T _{son} =35-40°C, t= 2 sa	pH =2.5, T _{son} =35-40°C, t= 3 sa
Artık kekte kalan Zn (%)	5.4	5.15	5.10
Çözelti Zn derişimi (g/L)	42	43	43
Kullanılan %98'lik H ₂ SO ₄ (g)	26.6	26.7	27
Başlangıç Sıcaklığı (°C)	25	25	25
Kalan artık kek (g)	308	306	306
Zn verimi	68	69.7	70



Şekil 3. Diğer tüm parametreler sabitken farklı reaksiyon sürelerinde Zn çözünme verim grafiği.

Şekil 3.'teki grafik üzerinde konuşulacak olursa 2. saatten sonra çözünmede fazla bir değişkenlik görülmemiştir. Benzer şekilde, Xu ve diğerleri [27] liç süresinin çinko ekstraksiyonu yüzdesi üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığını gözlemledi. Bu sebeple reaksiyon süresi 2 saat olarak seçilmiştir.

Sonuç olarak liç artığındaki çözünebilir çinkonun çözümlendirilmesi için gerekli şartlar;

400 g katı/L sabit pulp oranında 25-40 °C sıcaklık, pH=2-2.5 aralığı ve reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

Flotasyon Artığı (Karbonatlı Cevher) Liç Deneyleri

Karbonatlı cevherde bulunan karbonat yapısı dolayısıyla asit tüketimi fazla olmuştur. Ayrıca cevher bünyesinde bulunan demirin de bir miktar çözülmesi gerekmektedir.

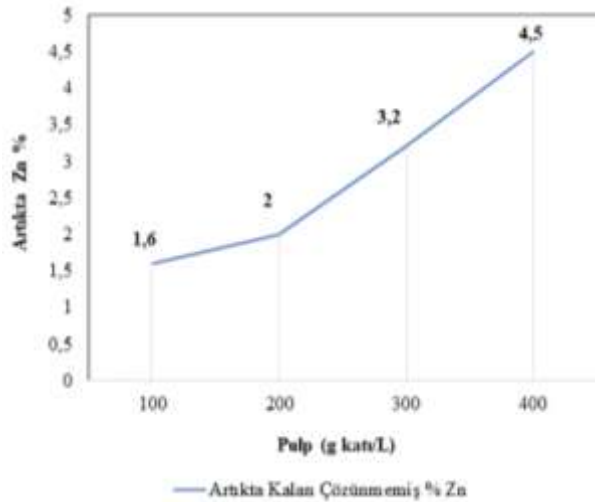
Sülfat çözeltilerinin rafine edilmesi ve bundan değerli malzemelerin geri kazanılması işlemi, normal işleyişi ve verimliliği çok sayıda işlem parametresine bağlı olan karmaşık bir işlemdir. Trepca prosesindeki bu parametreler arasında katı madde içeriği, Fe²⁺, Fe toplam ve Sb + As konsantrasyonu ve çözeltinin pH'ı, eklenen miktarları, soğuk ve sıcak rafinasyon sırasında çinko tozu parçacıklarının boyutu, işlem süresi ve sıcaklığı, filtrasyon hızı, kurşun miktarı, elektrolit ile karıştırma şekli yer alır [28].

Burada Fe iyonlarının önemli bir rolü arıtma aşamasında bazı safsızlıkları beraberinde çöktürmesidir. Bu nedenle karbonatlı cevher çözümlendirme işlemi daha düşük pH'lardan başlanarak yapılmıştır.

Karbonatlı Cevher Katı/Sıvı (Pulp) Oranı

Karbonatlı cevher için bütün deneyler 400 g katı/L şartlarında yapılmıştır. Bu katı/sıvı oranında yoğunluk 1.37-1.42 g/mL olarak ölçülmüştür. Bu adım arıtmanın başladığı kısım olduğu için işlem sonunda %30 (a/a) kireç çözeltisi ile pH=4.2-4.8 arasına yükseltilmiştir.

Deneyde kullanılan cevherin Zn içeriği %10.6'dır.



Şekil 4. Eşit şartlar altındaki sistemde pulp yoğunluğuna göre atık kekte kalan çözünmemiş Zn.

Şekil 4.'teki grafiğe göre pulp yoğunluğu arttıkça çözünmeden kalan Zn ve nem ile beraber atılan Zn artmıştır. Bayrak ve diğerleri [29]'nin yaptığı çalışmada katı/sıvı oranı artırıldığında birim sıvı başına çözünen madde miktarının arttığını ve dolayısıyla liç hızının azaldığını belirtmişlerdir. Bu sebeple yüksek yoğunlukla çalışmak gerekiyorsa sonraki aşamalarda verimi artırıcı daha düşük yoğunlukla çalışan adımlar eklenebilir.

Karbonatlı Cevher Liç Sıcaklığı

Karbonatlı cevher için çözünme verimi ölçümleri için pH=1, pulp=400 g/L oranı kullanılarak 1 saat liç süresinde farklı sıcaklıklarda liç deneyleri yapılmıştır. Sıcaklığın etkisi 25-80 °C aralığında incelenmiştir. Liç sıcaklığının toplam çözülmüş ağırlık (%) ve çinko ekstraksiyonu (%) üzerinde önemli

bir etkisi olmamıştır. Ancak işlem sonrası 70 °C'nin altına inildiğinde katı/sıvı filtrasyon işleminin neredeyse imkansız olduğu görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık 70 °C olarak belirlenmiştir.

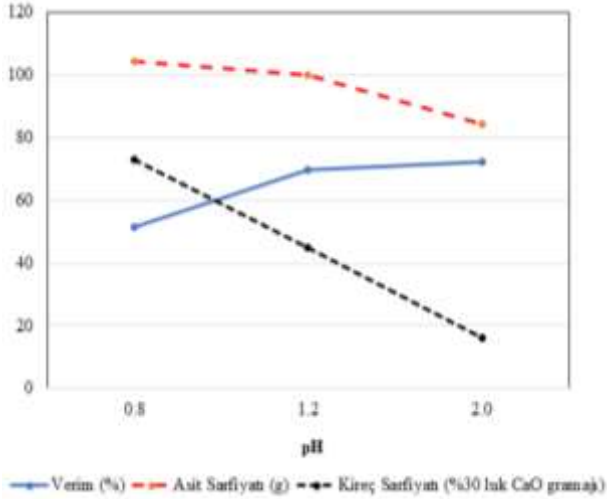
Karbonatlı Cevher Liçinde pH Etkisi

Bu işlemde demirin bir miktar çözünmesinden dolayı daha düşük pH'tan başlanarak 3 farklı pH'ta çalışılmıştır. Bunlar 0.8-1.2 ve 2.0 pH değerleridir. Reaksiyon süresi ve sıcaklıklar sabit tutulmuştur. Tablo 7.'de sabit reaksiyon süresi ve sıcaklıkta farklı pH değerlerindeki deneysel sonuçlar verilmiştir.

Tablo 7. Sıcaklık ve reaksiyon süresi sabitken, farklı pH değerlerinde Zn liçinde ölçülen değerler.

Hammaddede %Zn= 10.6, t= 1 sa, T= 70-75°C			
	pH = 0.8	pH=1.2	pH=2.0
Artıkta kalan %Zn	4.60	2.99	2.99
Çözünen Fe (ppm)	2200	1350	700
Çözelti Zn derişimi (g/L)	22	30	30.7
Kullanılan der. H ₂ SO ₄ (g)	104.35	99.85	84.25
Nötrleştirme için kullanılan %30 CaO (g)	73	45	16
Son pH	4.2 – 4.8	4.2 – 4.8	4.2 – 4.8
Son sıcaklık (°C)	70-75	70-75	70-75
Kalan artık kek ağırlığı (g)	444	426	389
% Zn verimi	51.4	69.7	72.3

Tablo 7.'ye göre en iyi liç şartları pH=2'dir. Ancak çözünmüş demir iyonlarının 1000-1500 ppm arasında olması ile bir sonraki adım olan saflaştırma aşamasının daha verimli yapıldığı görülmüştür. Bu sebeple pH=1.2 seçilmiştir. Çalışılacak pH=1.2-1.5 aralığı olmuştur. Asit konsantrasyonunun artmasıyla toplam çözünmüş ağırlık miktarı (%) artmıştır ve buna bağlı olarak çinko ekstraksiyonu da (%) artmıştır. Bu davranış daha önce Abdel-Aal [8] ve Bodas [9] tarafından sülfürik asit ortamında gözlemlenmiştir. Ancak asit konsantrasyonundaki artış asit tüketiminde artışa (ton H₂SO₄/çözünmüş ton Zn) ve fazla miktarda safsızlığa neden olabilmektedir. Ayrıca dikkat edileceği üzere düşük pH sonrası nötrleştirme aşamasında kireç sarfiyatı arttığından OH⁻ iyon derişiminin artmasıyla çinko Zn(OH)₂ olarak tekrar çöktüğü için nihai verimde azalma olmuştur. Şekil 5.'teki grafik üzerinde konuşulacak olursa pH değerinin düşmesi, asit ve kireç sarfiyatını artırırken nötrleştirme sonrası nihai verimi düşürmektedir.



Şekil 5. Zn çözünme verimi, asit sarfiyatı ve nötrleştirme için gerekli kireç miktarına pH'nın etkisi.

Karbonatlı Cevher Liçinde Reaksiyon Süresinin Etkisi

Karbonatlı cevher reaksiyon süresinin 2 saatten fazla olmasının çözünme verimi üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür. Tablo 8.'de sabit pH ve sıcaklık değerlerinde değişken reaksiyon sürelerinin etkilerini gösteren deney sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 8. Sabit sıcaklık ve pH'ta Zn için farklı çözündürme sürelerinde ölçülen değerler.

Hammaddede %Zn= 10.6, T= 70-75°C, pH=1.2			
Reaksiyon Süresi (sa)	1	2	3
Artıkta Kalan Zn (%)	2.99	2.06	2.00
Çözelti Zn Derişimi (g/L)	30	33.4	33.8
Derişik H ₂ SO ₄ kullanımı (g)	99.85	103.25	104.55
Kullanılan %30 CaO (g)	44.5	45	46
Artık kek ağırlığı	426	411	408
% Zn verimi	69.7	79.80	80.6

Tablo 8.'e göre pH=1.2 sabit değerinde 2 ve 3 saat reaksiyon sürelerinde sarfiyatlar ve çözünme verimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür ve 2 saat reaksiyon süresinin %80 verim için yeterli olduğu anlaşılmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi Xu ve diğerleri [27] liç süresinin çinko ekstraksiyon verimi üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığını gözlemlemişlerdi. Sonuç olarak karbonatlı flotasyon artığı için en iyi çözümlendirme şartlarının katı/sıvı (pulp) oranı = 400 g katı/L, sıcaklık=70 - 75°C, reaksiyon süresi= 2 saat ve pH=1.2 – 1.5 olarak belirlenmiştir.

Kalsine (Yüksek Zn İçeren Konsantre Çinko Oksit Ürünü) Deneyleri

Daha önce yapılan deneylere benzer deneyler kalsine için de uygulanarak en verimli şartlar bulunmaya çalışılmıştır. Kalsine için katı/sıvı oranı 200 g/L olarak sabit pulp oranında %72 Zn ihtiva eden yaklaşık 70-150 mikron tane boyutuna sahip kalsine numunesi kullanılmıştır.

Kalsine liçinde sabit pH ve başlangıç sıcaklığında reaksiyon süresinin %Zn çözünme verimine etkisi Tablo 9.'da verilmiştir.

Tablo 9. Kalsine için sabit pH ve sıcaklıkta, reaksiyon süresinin %Zn çözünme verimine etkisi.

Parametre	pH=1.5, T=25°C, t=1 sa	pH=1.5, T=25°C, t=4 sa
Sıcaklık (°C)	25	25
% Zn verimi	80.3	83.1

Kalsine liçinde sıcaklığın %Zn çözünme verimine etkisi Tablo 10.'da verilmiştir.

Tablo 10. Kalsine için sabit pH ve reaksiyon sürelerinde, sıcaklığın % Zn çözünme verimine etkisi.

Parametre	T=25°C, pH=1.5, t=4 sa	T _{son} =75°C, pH=1.5, t=4 sa
Baş. Sıcaklığı (°C)	25	70-75
% Zn verimi	83.1	88.7

Kalsine liçinde pH'ın % Zn çözünme verimine etkisi Tablo 11.'de verilmiştir.

Tablo 11. Kalsine için sabit sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde pH'ın % Zn çözünme verimine etkisi.

Parametre	pH=1.5, T _{son} =75°C, t=4 sa	pH=2.5, T _{son} =75°C, t=4 sa
Baş. Sıcaklığı (°C)	70-75	70-75
% Zn verimi	88.7	%84.2

Tablo 9., 10. Ve 11.'deki tüm değerler göz önünde bulundurulduğunda kalsininin 200 g/L katı/sıvı oranında **en verimli** çözünmesi T=75 °C reaksiyon sıcaklığı, t=4-6 saat reaksiyon süresi, pH=1.5-1.8 aralığı şartlarında elde edilmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada endüstriyel boyutta çinko üretimi; düşük ve yüksek Zn içerikli hammadde kullanıldığında nihai %Zn çözünme veriminin ne boyutta olduğu, ayrıca yüksek demir ve safsızlık içeren çözeltilerin nasıl temizlendiği ve değişik türdeki safsızlıkların leaching & pürifikasyon sistemine etkisi ve nasıl temizlendikleri incelenmiştir.

Çinkur liç artışı ve flotasyon artışı (karbonatlı cevher) liçlerinde iki artık için de yapılan deneylerde;

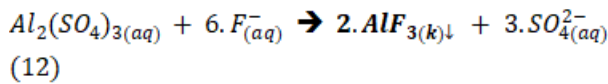
- Liç geri kazanımı üzerinde liç süresi ve liç sıcaklığının önemli bir etkisi olmamıştır. Yapılan deneylerde 2. saatten sonra Zn çözünme verimi ortalama %70'lerde sabit kalmıştır.
- Çinko ekstraksiyonu sülfürik asit konsantrasyonu ile (pH düştükçe) kademeli olarak artmış ancak bu asit sarfiyatını artırırken nötralleştirme sonrası nihai verimi düşürmüştür. Örneğin pH=0 ve daha altına doğru gittikçe istenmeyen safsızlıkların çözünmesi 2 kattan fazla artmış olmasına rağmen %Zn çözünme verimi %70-75'den daha ileriye geçememiştir.
- Katı/sıvı oranı arttıkça birim katı kütle başına çözücü sıvı kütlesi azaldığı için çinko ekstraksiyonunda (%) hızlı bir düşüş görülmüştür.

Yüksek Zn içerikli hammadde kalsinin liç işlemi oldukça kolay ve yüksek verimli olmuştur. Kalsinin sülfürik asit içerisinde çözülmesi oldukça ekzotermik olarak gerçekleşmiş ve reaksiyon ısısı çözelti sıcaklığını 70-90 °C'ye kadar yükseltmiştir.

- Çinko liçi üzerinde liç süresi ve liç sıcaklığı Çinkur ve flotasyon artışına göre daha etkili olmuştur. Liç işleminin ilk 1 saatinde reaksiyon çok hızlı gerçekleşirken sonrasındaki 3 saatte yavaş bir reaksiyon izlenmiştir. Ortalama olarak %85 Zn çözünme verimi görülmüş ayrıca katı/sıvı ayırımından sonra elde edilen katı kekin yıkanması ile verim %93'e kadar yükselmiştir.
- Çinko ekstraksiyonu, düşük içerikli artıklarda olduğu gibi, sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça (pH düştükçe) kademeli olarak artmış, ancak bu asit sarfiyatını da artırmış ayrıca nötralleştirme sonrası nihai %Zn verimini yaklaşık %5-7 oranında düşürmüştür.
- Katı/sıvı oranı arttıkça çinko ekstraksiyonu (%) azalmıştır.
- Yüksek Zn içeriğinden dolayı katı/sıvı oranı minimum olarak 1/7 seviyelerinde tutulabilmektedir.

Demir ve zararlı safsızlıkların temizlenmesi; nötr liç sonucu, Zn'yi çözecek olan asit miktarının minimum tutulması sonucunda, çözeltilere geçen Fe miktarı düşük seviyede olmuştur (ortalama 700-1500 ppm).

Demir dışında elektroliz sistemine zarar veren başlıca safsızlıklar; As, Sb, Ge, Bi, Cl, F, Co ve Ni'dir. Bunlar liç sistemine zarar verirken, Cd, Pb gibi iyonlar yalnızca ürün safiyetini bozmuşlardır. As, Sb, Ge, Bi gibi elementler Fe çökerken oluşturduğu çekim kuvveti ile beraber çökmüşlerdir. Flor, liç kısmına eklenen $Al_2(SO_4)_3$ ile AlF_3 şeklinde katı artığa geçirilmiştir.



Denklem (12)'de florun, alüminyum sülfat ile oluşan reaksiyon sonucu çöktürüldüğü gösterilmiştir. Co, Ni ve Cd için ayrıca bir arıtma aşaması kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

Kaya M., Hussaini, S., Kurşunoğlu, S. (2020). Critical Review on Secondary Zinc Resources and Their Recycling Technologies. Hydrometallurgy, Vol. 195, 105362

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

- Antrekowitsch, J., Steinlechner, S., Pichler, C., Rumpold, R., Unger, A. Rösler, G. (2014). Optimization and Biomass Utilization in Heavy Metal Recycling. BHM Berg- und Hüttenmännische Monthly Journal, 159, 23–29.
- Nakajima, K., Matsubae-Yokoyama, K., Nakamura, S., Itoh, S., Nagasaka, T. (2008). Substance Flow Analysis of Zinc Associated with Iron And Steel Cycle in Japan, and Environmental Assessment of EAF Dust Recycling Process. Isij International Journal, 48(10), 1478-1483.
- Addemir, O., Açıma E., Arslan, C. (1994). Çinko. Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- Kaya, Ö., Çakır, F.S., (2019). Recovery of Zinc From Zinc Oxide Ore by Sulfuric Acid Leaching. Cumhuriyet Science Journal CSJ, 40(1), 179-185.
- Turan, M.D. (2004). Recovery of Zinc and Lead from Zinc Plant Residue. Hydrometallurgy, 75, 169-176.
- Sethurajan, M., Huguenot D., Jain R. Et Al. (2017). Leaching And Selective Zinc Recovery from Acidic Leachates of Zinc Metallurgical Leach Residues. Journal of Hazardous Materials, 324, 71– 82.
- Abdel-Aal, E.A. (2000). Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Low-Grade Zinc Silicate Ore. Hydrometallurgy, 55, 247-254.
- Bodas, M.G. (1996). Hydrometallurgical Treatment of Zinc Silicate Ore from Thailand. Hydrometallurgy, 40, 37-49.
- Canbazoğlu, M., Kaya Ö., Kulaksız M.I., Nizamoğlu Y.S. (2009) Sulphuric Acid Leaching of Zinc From Low Grade Lead&Zinc Ores, Proceedings of The XIII Balkan Mineral Processing Congress. 2, 587-593.
- Uysal, G. (2011). The Evaluation of Low Grade Zinc Oxide Ore of Niğde Öküzgönü Tepe Using Sulfuric Acid Leaching and Solvent Extraction. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet University, Department of Mining Engineering, Sivas, Turkey.
- Mohr, S. (2018). Global Projection of Lead-Zinc Supply From Known Resources. Web: <https://doi.org/10.3390/resources7010017>
- Lin, M. (2000). Alkaline leaching of metal melting industry wastes dseparation of zinc and lead in the leach solution. Journal of Environmental Sciences, 12(4), 452-457.
- Habashi, F. (2000). Textbook of Hydrometallurgy. 2nd Ed., Metallurgie Extractive Quebec, Canada
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. (1990). Hydrometallurgy in Extraction Processes (Vol.1). Bhabha Atomic Research Centre, CRC Press.
- Jha, M.K., Kumar, V. & Singh, R.J. (2001). Review Of Hydrometallurgical Recovery Of Zinc From Industrial Wastes. Resources, Conservation and Recycling, 33, 1-22.
- Kurama, H. & Göktepe, F. (2003). Recovery of Zinc From Waste Material Using Hydrometallurgical Processes. Environmental Progress, 22(3), 161-166
- Rüşen, A. (2007). Recovery of Zinc and Lead from Çinkur Leach Residues by Using Hydrometallurgical Techniques. Doctoral Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Purification Process, Vieille Montagne, 1982, Operating Guide, Book III, Trepca Mine, Zinc Plant, 1982, Mitrovica, Kosovo.
- Pietrzyk, S., Palimąka, P., Stępień, M., Krawczykowska, A., Tora, B., Fatyga, M., Pajor, G. & Mańka, A. (2017). Silver Recovery from Zinc Metallurgical Sludge - Analysis of Solutions. E3S Web Of Conferences 18, 01027 MEC2017.
- Fugleberg, S. (2014). Improving the Competitiveness of the Electrolytic Zinc Process by Chemical Reaction Engineering Approach. Doctoral Thesis, Åbo Akademi University Turku, Finland.
- Van Der Pas, V., Dreisinger, D. B. (1996). A Fundamental Study of Cobalt Cementation by Zinc Dust in The Presence of Copper and Antimony Additives. Hydrometallurgy, 43(1-3), 187-205

- Moghaddam, J., Sarraf-Mamoory, R., Abdollahy M., Yamini Y. (2006). Purification of Zinc Ammoniacal Leaching Solution by Cementation: Determination of Optimum Process Conditions with Experimental Design by Taguchi's Method. *Separation and Purification Technology*, 51(2), 157-164
- Addemir, O. (1982). Çinko Kurşun Metal Sanayi AŞ. (Çinkur) Nötr Çözümendirme Artığının Konsantré Sülfürik Asitte Politermik Pişirme Yöntemi İle Metalurjik Değerlendirilmesi. Doçentlik Tezi, İTÜ Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Kahraman, F. (1980). Çinkur Filtre Kekinin Değerlendirilmesi, Ege Üni. Maden Bölümü, İzmir
- Trung, Z.H., Kukurugya, F., Takacova, Z., Orac, D., Laubertova, M., Miskufova, A., Havlik, T. (2011). Acidic Leaching Both of Zinc and Iron from Basic Oxygen Furnace Sludge. *J. Hazard. Mater*, 192, 1100–1107.
- Xu, H., Wei, C., Li, C., Fan, G., Deng, Z., Li, M., Li, X. (2010). Sulfuric Acid Leaching of Zinc Silicate Ore Under Pressure. *Hydrometallurgy*, 105, 186-190.
- Deva, N., Rizaj M. (2019). Purification Phases of Zinc Sulphate Solution Obtained from Neutral Leaching Process of Zinc Calcine. *Selçuk Üni. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 1, 22-29.
- Bayrak, B., Laçin, O., Saraç, H. (2010). Kinetic Study On The Leaching of Calcined Magnesite in Gluconic Acid Solutions. *J. Ind. And Eng. Chem.*, 16, 479-484.
- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashseh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M. (2014). Review of The Hydrometallurgical Processing of Non-Sulfide Zinc Ores. *Hydrometallurgy*, 149, 153-167
- Asadi, T., Azizi A., Lee, J., Jahani, M. (2017). Leaching of Zinc From a Lead-Zinc Flotation Tailing Sample Using Ferric Sulphate and Sulfuric Acid Media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4769-4775.
- Free, M. L. (E-Book Collection), (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. N.J: TMS-Wiley, U.S.A.
- Habashi, F. (2003). *A History of Zinc*. Laval University, Canada.
- Han, J., Liu, W., Qin, W., Zheng, Y., & Luo, H. (2016). Optimization Study On The Leaching of High Ironbearing Zinc Calcine After Reduction Roasting, *Metallurgical and materials Transactions. B: Process Metallurgy And Materials Processing Science*, Vol. 47, No. 1, 686–693.
- Havlik, T., Turzakova, M., Stopic, S., Friedrich, B. (2005). Atmospheric Leaching of EAF Dust With Diluted Sulphuric Acid. *Hydrometallurgy*, 77, 41-50.
- Kozlov, P.A. (2003). *The Waelz Process, Ore and Metals*, Publishing House, Moscow.
- Kukurugya, F., Vindt, T., Havlink, T. (2015) Behavior of Zinc, Iron, And Calcium From Electric Arc Furnace (EAF) Dust in Hydrometallurgical Processing in Sulfuric Acid Solutions: Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Hydrometallurgy*, 154, 20-32.
- Mi, L., Bing, P., Li-Yuan, C., Ning, P., Huan, Y., Dong-Ke, H. (2012). Recovery of Iron from Zinc Leaching Residue by Selective Reduction Roasting With Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 237–238: 323–330.
- Montagne, V. (1982) *Purification Process, Operating Guide, Book III*. Trepca Mine, Zinc Plant, Kosovo.
- Zhen-Guang, R., Cen-Xuan, P., Gui-Hua, L., Xue-Ting, W., Guang-Yu, D., Ke-Song, Z. (2015). Leaching And Recovery of Zinc From Leaching Residue of Zinc Calcine Based On Membrane Filter Press. *Trans. of Nonferrous Metal Society of China*, 25(2), 622–627.
- Souza, A.D., Pina, P.S., Santos, F.M.F., Da Silva, C.A., Leao, V.A. (2009). Effect of Iron in Zinc Silicate Concentrate on Leaching with Sulphuric Acid. *Hydrometallurgy*, 95(3-4), 207-214.

**GERİ DÖNÜŞÜM ATIĞI UÇUCU KÜLÜNÜN ZEMİN İYİLEŞTİRMESİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN DENEYSEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ
EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE USABILITY OF RECYCLING WASTE FLY
ASH IN SOIL IMPROVEMENT**

Nurullah TATAR¹

*Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Merkez, Karabük, Türkiye.*

ORCID ID: 0009-0007-1386-3381

Doç. Dr. İnan KESKİN²

*Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Merkez, Karabük, Türkiye.*

ORCID ID: 0000-0003-2977-4352

Arş. Gör. Selman KAHRAMAN³

*Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Merkez, Karabük, Türkiye.*

ORCID ID: 0000-0001-7984-6217

ÖZET

Bu çalışmada, belediyelerin evsel atıkları enerji üretimi amacıyla yakılması sonucu ortaya çıkan uçucu külün zemin dayanım ve şişme parametrelerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla Tokat Karben A.Ş.'den elde edilen bentonit ile Karabük ilinin Safranbolu ilçesinden elde edilen dere kumu 10 nolu elek ile elendikten sonra, bentonit/dere kumu oranı 1 olacak şekilde ham (referans) numune hazırlanmıştır. Bu karışıma Malatya Büyükşehir Belediyesi ve MİMSAN Grup ortaklığında kurulan atık geri dönüşüm tesisinden elde edilen evsel atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan uçucu külü 10 nolu elekten geçirdikten sonra ham numunenin ağırlığınca %2,5, %5, %10, %15 ve %20 eklenip her bir karışım için kompaksiyon deneyi yapıldıktan sonra optimum su içerikleri belirlenmiştir. Optimum su içeriğinde hazırlanan numuneler 1, 7, 14, 21 ve 28 günlük küre bırakılmış; kür sonucunda tek eksenli basınç deneyi ve şişme basıncı deneyi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda basınç dayanımı ve şişme basıncı değerleri bulunmuştur. Sonuç olarak, kül katkılı zemin numunenin referans numuneye göre dayanım açısından arttığı, şişme potansiyeli açısından azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar çerçevesinden bakıldığında geri dönüşüm atık uçucu külünün zemin parametrelerini iyileştirmede alternatif bir ürün olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca uçucu külün zemin iyileştirmede kullanılması doğaya bırakılan evsel atığın bertarafı için doğa dostu bir yöntem olduğu literatüre girmiştir.

Anahtar kelimeler: Zemin iyileştirme, zemin dayanımı, atık kül, geri dönüşüm, bentonit, evsel atık.

ABSTRACT

In this study, the effect of fly ash, which is produced by burning municipal wastes for energy production, on soil strength and swelling parameters was investigated. For this purpose, after the bentonite obtained from Tokat Karben A.Ş. and the stream sand obtained from Safranbolu district of Karabük province were sieved with sieve no. 10, a raw (reference) sample was prepared with a bentonite/stream sand ratio of 1. To this mixture, 2.5%, 5%, 10%, 15% and 20% by weight of the raw sample was added to this mixture, after passing the fly ash resulting from the burning of domestic waste obtained from the waste recycling facility established in partnership with Malatya Metropolitan Municipality and MİMSAN

Group, through sieve no. 10. Optimum water contents were determined after a compaction test was performed for a mixture. Samples prepared at optimum water content were left to cure for 1, 7, 14, 21 and 28 days; As a result of the cure, uniaxial pressure test and swelling pressure tests were applied. As a result of the experiments, compressive strength and swelling pressure values were found. As a result, it was observed that the ash-mixed soil sample increased in terms of strength and decreased in terms of swelling potential compared to the reference sample. When considered within the framework of these results, it has been revealed that recycling waste fly ash is an alternative product to improve soil parameters. In addition, the use of fly ash in soil improvement has entered the literature as an environmentally friendly method for the disposal of domestic waste released into the nature.

Keywords: Soil improvement, soil strength, waste ash, recycling, bentonite, domestic waste

GİRİŞ

Dünyada nüfusun artışı ile beraber endüstriyel ve genel atık oranı gün geçtikçe artmaktadır. Atıkların özellikle kentsel alanlarda depolanması, çevreye zararları ve kullanılabilirliği/bertaraf edilebilirliği sorunların başında gelmektedir. Bu durumda birçok problemi beraberinde getirmektedir. Denizde veya okyanusta çöp adaları oluşumu, görüntü-koku kirliliği, kentlerde atık yığınlarından doğan metan gazı patlamaları gibi durumlar gerek çevresel gerek maddi gerekse de can kayıplarına neden olmaktadır (Kadılar, 2021). Dünya atık sorunu deniz canlıları için de büyük sorunlar ayartmaktadır. Deniz canlılarını olumsuz etkilemekte olan atıkların neden olduğu kirlilik, suda yaşayan canlı popülasyonlarını etkilemekte, canlı tür çeşitliliği için tehlike arz etmektedir. Buna ek olarak su yüzeyinde atıklar birikmekte ve görüntü kirliliğine neden olmaktadır. Bu birikimler okyanuslarda birikerek çöp adaları oluşturmaktadır. Pasifik okyanusunda bulunan dünyanın en büyük çöp adası, yaklaşık Fransa'nın yüzölçümü büyüklüğündeki alanı kaplamaktadır (Sevinç ve Duran, 2018). Kentsel, endüstriyel ve tehlikeli atıklar gibi atık maddelerin güvenli bir şekilde bertarafı, son yıllarda hem kentsel şehirlerde hem de kırsal çevrede en büyük zorluklardan biri olmuştur. Bu tür atıklar, bir kısmının biyolojik olarak parçalanamaması nedeniyle çevredeki bertaraf alanı için çevre kirliliği sorunları oluşturmaktadır (Muntohar vd., 2013). Son dönemlerde çeşitli yollarla açığa çıkan farklı atıkların problemlili zeminlerde mekanik ve fiziksel iyileştirici olarak kullanılması yaygınlaşmaktadır (Okagbue vd., 2000; Rahgozar vd., 2018; Adeyanju vd., 2020; Abdila vd., 2022; Keskin ve Kahraman, 2022; Huang vd., 2022). Dünya nüfusunun artışıyla doğru oranda artan evsel atığın gelecek için büyük sorunlar yaratması öngörülmektedir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte bazı belediyeler tarafından toplanan bu evsel atıklar yakma merkezlerinde yakılarak kül halinde depolanmakta olup söz konusu atıkların nasıl kullanılması gerektiği önemli bir soru olarak karşımıza çıkmaktadır. Dünya genelinde her gün artan geri dönüşüm tesislerinde atıkların yanması sonucu açığa çıkan uçucu külün henüz kullanım alanı literatürde geniş bir çerçevede incelenmemiştir. Bu çalışmada Belediye Atık Yakma Fırını Külünün (MSWI) zemin iyileştirmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmektedir. Bu çerçevede belediye atıklardan geriye kalan atık ürünün zemin iyileştirilmesinde kullanılabilirliğinin ortaya konulması hem ekonomik hem de çevresel kayıpların önüne geçmek için önemli olacağı değerlendirilmektedir.

Dünya Bankası'nın küresel incelemesine göre dünya şehirleri yılda yaklaşık 1,3 milyar ton Belediye Katı Atığı (MSW) üretirken, bu miktarın 2025 yılı sonunda 2,2 milyar tona ulaşması beklenmektedir (Hoonweg ve Bhada-Tata, 2012; Demirel, 2022). Nüfus artışı, ekonomik ve endüstriyel gelişmeye bağlı olarak Belediye Katı Atık (MSW) üretimi de her geçen gün artmaktadır (Halder vd., 2014). Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK] verilerine bakıldığında Türkiye'de belediye atığı dediğimiz evsel atıklar 2001-2018 yılları arasında yapılan istatistikler sonucu yıllık 24,36-32,2 milyon ton aralığında olduğu ve kişi başı günlük çöp miktarının 1,08-1,38 kg aralığında olduğu tespit edilmiştir (TÜİK 2019). Bu tespitlere ek olarak artan Dünya nüfusuyla paralel endüstriyel ve genel atık oranının gün geçtikçe artacağı ve atıkların özellikle kentsel alanlarda depolanmasının, çevreye zararları ve kullanılabilirliği ile ilgili sorunların da artacağı öngörülmektedir. Artan atık maddelerin depolanması da büyük sorun olup bu atıklar için uygun bertaraf yöntemlerinin yanı sıra yeni kullanım alanlarının belirlenmesi bu açıdan da oldukça önemlidir. Söz konusu atıkların bertarafı teknolojiye bağlı gelişmeyle beraber son dönemde geri dönüşüm sonrasında yakılarak yapılmaktadır. Ancak kalan kül çevre ve depolanma yönüyle hala sorun oluşturmaktadır. Bu sorunun önüne geçilmesi için kalan atığın sürdürülebilir bir şekilde bertarafı için

yapılacak çalışmalar ve öneriler oldukça önemli olmakta olup bu çalışma ile bu sorunun azaltılması katkıda bulunulması önemsenmiştir.

Zemin stabilizasyon çalışmalarında katkı maddesi olarak atık maddeler önemli bir yer tutmaktadır. Zeminlerin katkı maddeleri ile iyileştirilmesi diğer iyileştirme yöntemlerine göre daha ekonomik olmasından dolayı çok geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Zemin iyileştirilmesinde genellikle kireç, uçucu kül, çimento, asfalt, kimyasal maddeler gibi katkı malzemelerinin kullanıldığı bilinmektedir. Bunun yanında; kopuk beton, talaş, ağaç kabuğu, çakıl taşı, endüstriyel atıklar, yonga, deniz kabuğu, atık pirinç kabuğu külü, yanmış yağ atığı, volkanik kül, mermer tozu, atık lastik gibi malzemeler de zemin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Keskin ve Kahraman, 2022; Locat vd., 1996; Okça, 2001; Chauhan vd., 2008; Liu vd., 2011; Chore ve Vaidya, 2015; Abhishek, 2019; Gong vd., 2020). Zemin iyileştirme literatüründe gerek atık maddenin geri dönüşüme kazanılması gerekse de problemleri zeminlerin ekonomik olarak zeminlerin iyileştirilmesi amacıyla atık maddelerin kullanılmasını konu alan çalışmalar önemli yer tutmaktadır. Zemin iyileştirmesinde atık malzemelerin katkı malzemesi olarak olması tercih edilmesinin sebebi depolama masraflarının azalması, depo için ayrılan alanların daha başka sebeple kullanılma isteği ve kimi zaman diğer malzemeler göre daha ucuz olmasıdır. Son dönemlerde Belediye Atık Fırın Külünün artan miktarı, depolanmasındaki çevresel problemler ve önemli miktarlarda CaO, SiO₂ ve Al₂O₃ (Bie vd., 2016; Gao vd., 2008) içermesi bu ürünün zemin iyileştirmesinde alternatif bir malzeme kullanılabileceğini düşündürmüştür. Bu çalışma ile bu atık malzemenin zemin iyileştirmesinde kullanılabilirliği ve efektif katkı oranları detaylıca irdelenerek literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Evsel katı atıkların yakılması, çöplükte bertaraf edilecek hacmini azaltmak için yaygın bir uygulamadır (Baruah vd., 2020; Show vd., 2003). Çevre kirliliğini azaltmak için, son zamanlarda araştırmacılar belediye çöp atık küllerinin kullanımı hakkında çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalardan elde edilen çıkarımlara göre araştırmacılar, belediye katı atık yakma fırını (MSWI) külünün yol inşaatı, dolgu ve depolama alanlarındaki agrega gibi jeoteknik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermiştir (Sherwood PT and Ryley MD 1986) (Baruah vd., 2020; Poran vd., 1989; Kirk vd., 2002; Forteza vd., 2004; Mohamedzein vd., 2006; Vizcarra vd., 2014; Liu vd., 2018) Bununla birlikte kimi çalışmalarda, Belediye Atık Yakma Külünün çimento ile birlikte zeminlerde stabilizasyon için fiziksel kapsülleme, yer değiştirme, çökeltme veya adsorpsiyon mekanizmaları yoluyla ağır metallerin sızmasını da etkili bir şekilde engelleyerek ideal bir alternatif ürün olabileceği ifade edilmektedir (Bie vd., 2016; Liu vd., 2020; Zhang vd., 2007; Zhang vd., 2016). MSWI külünün diğer uygulaması da bu ürünün fiziksel özelliklerini iyileştiren kireç, çimento veya beton ile karıştırılarak geoteknik amaçlarla kullanımı şeklindedir (Mangialardi vd., 1999; Balasubramaniam vd., 2001; Kaniraj ve Gayathri, 2003; Singh ve Kumar, 2017).

Dünya nüfusunun hızla kentleşmesi ile birlikte atıkların depolanacak alanlarının kısıtlanması ile ortaya çıkan atıkların depolanma sorunu ülkelerin diğer ülkelere çöp ihraç etmelerine neden olmaktadır (Bilbil, 2020). Bu atık maddelerle yaşanan ekonomik ve çevresel sorunlar atık maddelerin geri dönüşümü gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Geri dönüşüm ürünleri pek çok sektörde değerlendirilmiş aynı zamanda bu ürünler mühendislik çalışmalarının ilgi alanına girmiştir. Yapı mühendisliğinde yapının oturacağı zeminin fiziksel ve mekanik özellikleri yapılacak projenin her zaman önemli bir kısmını oluşturmuştur. Yapı ihtiyacının artmasıyla birlikte sağlam zeminlerde yapılaşmanın yetersizliği nedeniyle yumuşak zeminlerde, bataklıklarda ve alüvyon arazilerde yapı inşa etme gereksinimleri doğmuştur (Devlet, 2020; Ural vd., 2020). Bu tür zayıf zeminlerin mekanik anlamda iyileştirilmesi üzerine geoteknik mühendisliği açısından birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir (Keskin ve Kahraman, 2022; Okagbue ve Onyeobi, 1999; Horpibulsuk vd., 2013; Zhang vd., 2019; Liu vd., 2019; Muntohar, 2002). Zemin stabilizasyon çalışmalarında katkı maddesi olarak atık maddeler önemli bir yer tutmaktadır. Gerek atık maddenin geri dönüşüme kazanılması gerekse de zeminlerin iyileştirilmesi konusunda atık maddeler çalışma konusudur. Zemin iyileştirme çalışmalarında yaygın olarak cüruf, uçucu kül, çimento, kireç gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu malzemelere ilaveten; atık lastik, akasya zamkı, seramik tozu, çakıl taşı, karbon karası, deniz kabuğu, endüstriyel atıklar, atık pirinç kabuğu külü, cüruf, volkanik kül, talaş, mermer tozu, atık polivinil klorür [PVC] gibi maddeler de yer almaktadır (Keskin ve Kahraman, 2022; Ural vd., 2020; Sharma, 2020).

Zemin stabilizasyon sorunu inşaat mühendisliğinin ve geoteknik mühendisliğinin en temel sorunlarının başında gelmektedir. Zemin iyileştirmede kullanılan yöntemlerin geliştirilmesi için birçok çalışma yürütülmüş ve yürütülmekte olup bu çalışma ile de belediye atıkları diye adlandırılan evsel atıkların zemin iyileştirilmesinde kullanılabilirliği test edilerek zemin problemlerinin çözümüne ve çevresel atık sorununun azaltılmasına alternatif bir malzeme önerilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçların kabul edilebilir olması ekonomik olarak daha maliyetli yöntemler kullanmak yerine evsel atıkların zemin iyileştirilmesinde kullanılması ile bahsi geçen her iki problemin çözümüne alternatif üretilmiştir. Ayrıca atıklardan dolayı oluşan depolama ve kullanılabilirlik sorununa da çözüm getirilmesi de diğer bir kazanım olarak değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Yapı ve geoteknik mühendisliğinde sorunlu zeminler her zaman araştırma konusu olmuştur. Özellikle kil içerikli zeminler gerek oturma sorunu gerekse de şişme sorunuyla karşımıza çıkmaktadır. Bu tür zeminlerin mekanik ve fiziksel iyileştirilmesinde atık maddeler alternatif bir iyileştirici olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında elektrik üretimi amacıyla kurulan evsel atık geri dönüşüm uçucu külünün zemin stabilizasyonuna etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda deneylerde Malatya Büyükşehir Belediyesi ve MİMSAN Grup ortaklığında kurulan geri dönüşüm tesisinde yan ürün olarak açığa çıkan uçucu kül kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda 10 nolu elekten elenen bentonit ve dere kumu karışım ağırlığınca oranı 1 (%50 bentonit-%50 dere kumu) olacak şekilde ham (referans) numune hazırlanmış ve optimum su içeriği bulunmuştur. Bu karışıma ağırlığının %2.5, %5, %10, %15 ve %20 oranında evsel atık geri dönüşüm uçucu külü karıştırılarak kompaksiyon deneyi sonucu karışımların optimum su muhtevası bulunmuştur. Ham numuneyi küre bekletmeden serbest basınç deneyi ve şişme basıncı deneyine tabii tutulmuştur. Kül katkılı olarak hazırlanan numuneler 1, 7, 14, 21 ve 28 günlük kür sonucu aynı deneyler yapılmış ve deney sonuçları ham numune deney verileriyle karşılaştırılmıştır.

Bentonit

Yapılan deneylerde Tokat bölgesinden KarBen Bentonit Endüstriyel Madencilik Kimya Ar-Ge Nano Teknolojileri Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasından temin edilen sodyum bentonit kullanılmıştır. Kullanılacak sodyum bentonitin özellikleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Deneylerden önce bentonit 10 nolu elekten elenerek elek altına geçen kısmı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan bentonit Şekil 1a’da gösterilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde Kullanılan Sodyum Bentonitin Özellikleri.

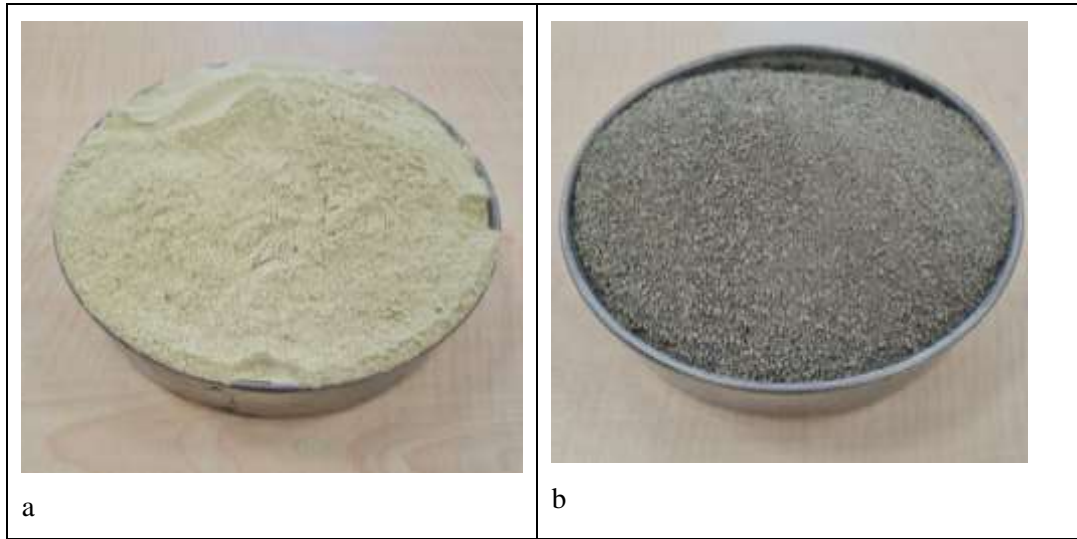
Parametre	Değer
SiO ₂	58%
Al ₂ O ₃	19%
Fe ₂ O ₃	2,50%
CaO+MgO	5,20%
K ₂ O	1,10%
Na ₂ O	1%
Elek Analizi	% 10 (75 mikron)
Nem	9

Dere Kumu

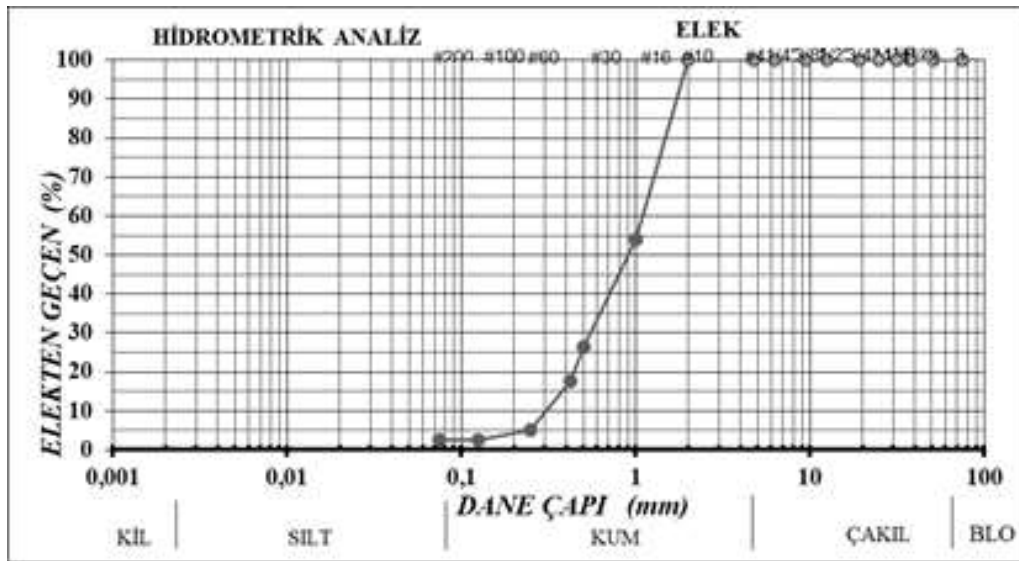
Deneylerde kullanılan dere kumu Safranbolu/ Karabük'te bulunan taş ocağından temin edilmiştir. Elenmeden önce oda koşullarında kurutulan kum, elek sarsma makinesi yardımıyla elendikten sonra 10 nolu elek altında kalan kısmı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kum Şekil 1b'de; Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Geoteknik Anabilim Dalı laboratuvarında elek analizi deneyi yapılmış ve granülometre eğrisi Şekil 2'de gösterilmiştir.

Evsel Atık Uçucu Külü

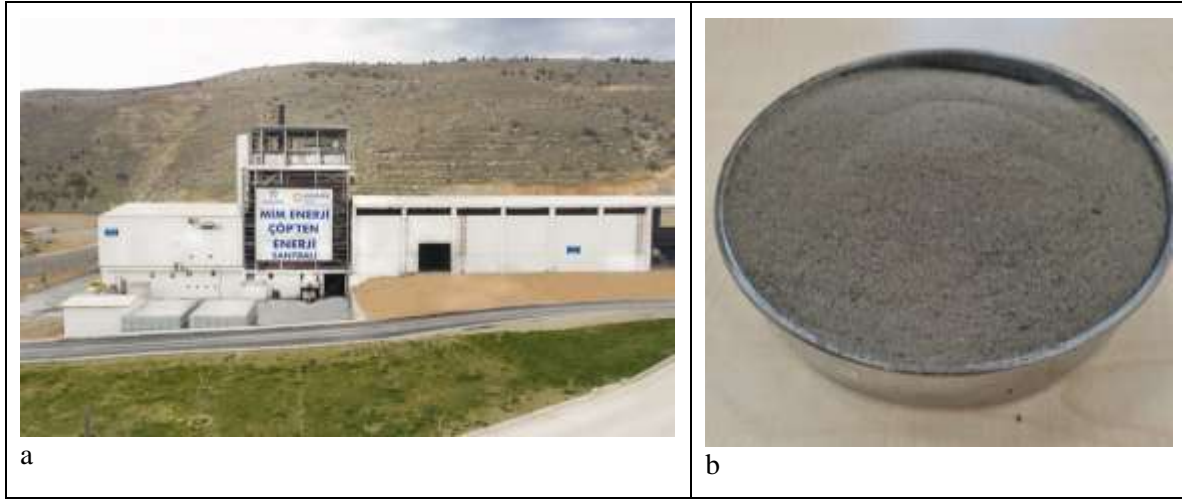
Çalışma kapsamında Belediye Atık Yakma Külü olarak Malatya Büyükşehir Belediyesi ve MİMSAN GRUP ortaklığında kurulan atık geri dönüşüm tesisinden (Şekil 3a) elde edilen uçucu atık kül kullanılmıştır. Evlerden toplanan evsel atıklar tesise getirilerek içerisinde bulunan cam, metal ve plastik gibi kendi türüne dönüşebilen maddeler ile bitkisel ürünler (sebze, meyve vb.) gibi geri dönüşümü olmayan maddeler ayrıştırıldıktan sonra geri kalan atık 1000-1500 C°'de yakılarak elektrik üretilmektedir. Bu yakma sonucu uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Elde edilen külün 10 nolu elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan evsel atık uçucu külü Şekil 3b'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde Kullanılan Bentonit (a), deneylerde kullanılan dere kumu (b)



Şekil 2. Çalışmada Kullanılan Kuma Ait Granülometre Eğrisi



Şekil 3. Atık Geri Dönüşüm Tesisi (a), Deneylerde Kullanılan Evsel Atık Uçucu Kül (b)

Evsel atıkların yanması sonucu ortaya çıkan uçucu kül Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu [TÜBİTAK] Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'nde içerik analizleri yapılmış ve fiziko-kimyasal analizi Tablo 2'de, organik içerik analizi Tablo 3'te ve inorganik içerik analizi Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 2. Fiziko-Kimyasal Analizi

Parametre	Sonuç	Analiz metodu
Görünüm/koku	Füme/kokusuz	-
pH değeri (Sulu çözelti)	12,72	TS EN 15933
Nem miktarı (% ağırlık)	0,7	TS 9546 EN 12880
Katı madde içeriği (% ağırlık)	99,3	TS 9546 EN 12880
Organik madde miktarı (% ağırlık)	<0,1	TS EN 12879
İnorganik madde miktarı (% ağırlık)	99,3	TS EN 12879
Toplam organik karbon (TOK) (%)	1,22	ASTM D5291, ASTM D5373

* Numunenin oldukça bazik (aşındırıcı (koroziif)) (EU GHS 2013'e göre $pH \geq 11,5$ koroziif olarak tanımlanmaktadır), kuru ve ağırlıklı olarak inorganik içerikli olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3. İnorganik İçerik Analizi

Bileşik	Miktar (mg/kg)	Bileşik	Miktar (mg/kg)	Bileşik	Miktar (mg/kg)
Naphthalene	<5	Fluoranthenr	<5	Benzo[a]pyrene	<5
Acenaphthlene	<5	Pyrene	<5	İndeno[1,2,3-c,d]pyrene	<5
Acenaphthene	<5	Benz[a]anthracene	<5	Dibenz[a,h]anthracene	<5
Fluorene	<5	Chrysene	<5	Benzo[g,h,i]perylene	<5
Phenanthrene	<5	Benz[b]fluoranthene	<5		
Anthracene	<5	Benzo[k]fluoranthene	<5		

* Örnekteki olası polisilik aromatik hidrokarbonların (PAH) tayini QuEChERS yöntemine göre asetonitril özütlemesi/bölümlemesi ve dağıtım SPE ile temizlemeyi müteakip GC-MS kullanılarak yapılmıştır.

** Örnek dioksin/furan analizi EPA 1613 B metoduna göre GC-MSMS cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonucuna göre numunede dioksin/furan miktarı 2931 ng/kg olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre numunede tespit edilen organik içerik Atık Yönetimi Yönetmeliği (AYY)'ne göre risk oluşturabilecek seviyede değildir.

Tablo 4. İnorganik İçerik Analizi

Si	%23,57	Al	%3,87	Na	%1,16	Cl	%0,37
Ca	%16,65	Mg	%2,67	P	%0,84	Ti	%0,13
K	%5,59	Fe	%1,55	S	%0,42		

* %0,1'in altındaki sonuçlar gösterilmemiştir.

** Analiz yapılırken XRF Spektrometre cihazı kullanılmıştır.

Numune Hazırlama

Bu çalışma kapsamında serbest basınç deneyi ve şişme basıncı deneyleri ile söz konusu katkı malzemelerinin zemin parametrelerindeki etkileri belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda numune oranları Tablo 5'te ve deney programı Tablo 6'da verilmiş olup çalışmaya öncelikle atık malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ile başlanmıştır. Sonraki aşamada ise deneylerde kullanılacak bentonit ve kum zeminlerin ve karışım zeminin (%50 bentonit + %50 kum) kompaksiyon deneyleri yapılarak optimum su içeriği ve maksimum kuru birim hacim ağırlık belirlenmiştir. Böylelikle tüm numunelerin elde edilen optimum su içeriğinin ve kuru birim hacim ağırlığında sıkıştırılması sağlanarak tüm deney numunelerinin birbirleri ile aynı özellikte kontrol altına alınmıştır. Katkı malzemeleri ve deneylerde kullanılacak zeminin özelliklerinin belirlenmesinden sonra karışım zemin numunesine ağırlığınca %2,5, %5, %10, %15 ve %20 Belediye Atık Yakma Külü eklenerek optimum su muhtevasında hazırlanan numuneler 1, 7, 14, 21, 28. gün kür sonunda serbest basınç deneyi ve şişme basıncı deneyleri yapılmıştır.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Tablo 5. Numune Oranları

Numune adı	Kum oranı	Bentonit oranı	Uçucu kül oranı
Ham (referans) numune	%50	%50	%0
%2,5 kül katkılı	%50	%50	%2,5
%5 kül katkılı	%50	%50	%5
%10 kül katkılı	%50	%50	%10
%15 kül katkılı	%50	%50	%15
%20 kül katkılı	%50	%50	%20

Tablo 6. Deney Programı

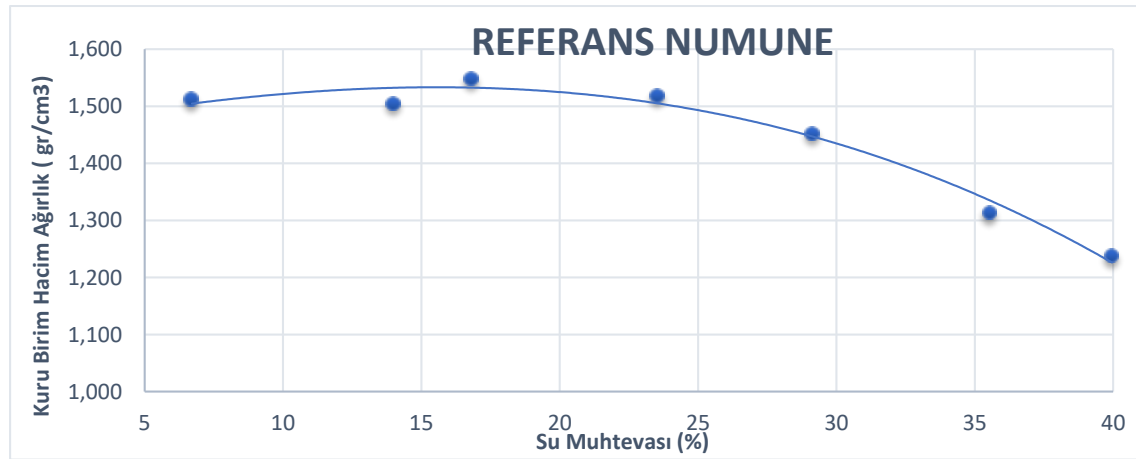
Malzeme Katkı Miktarları	Kompaksiyon Deneyi					
	Kür süresi					
Yapılması Planlanan Deneyler	0.GÜN	1.GÜN	7.GÜN	14.GÜN	21.GÜN	28.GÜN
Ham numune, %2,5, %5, %10, %15 ve %20 Atık Kül Katkılı Zemin	*					
Katkısız Zemin Şişme Basıncı Deneyi	*					
Katkısız Zemin Tek Eksenli Basıncı Deneyi	*					
Katkısız Zemin Üç Eksenli Basıncı Deneyi	*					
%2,5, %5, %10, %15 ve %20 Belediye Atık Yakma Kül katkılı Zemin Şişme Basıncı Deneyi		*	*	*	*	*
%2,5, %5, %10, %15 ve %20 Belediye Atık Yakma Kül katkılı Zemin Serbest Basıncı Deneyi			*	*	*	*
%2,5, %5, %10, %15 ve %20 Belediye Atık Yakma Kül katkılı Zemin Üç Eksenli Basıncı Deneyi		*	*	*	*	*

BULGULAR

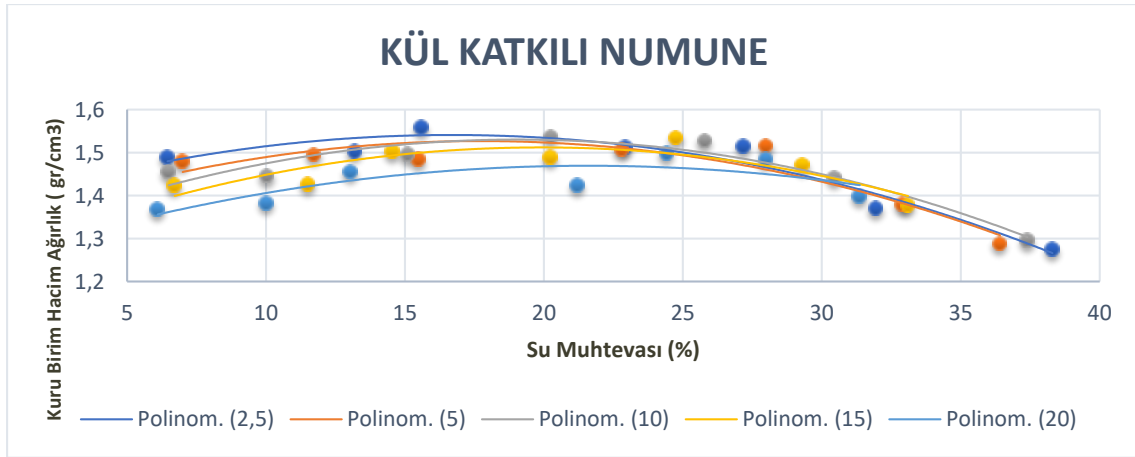
Çalışma öncesi araştırmada kullanılacak malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlendikten sonra referans numuneye standart proktor deneyi uygulanmış ve optimum su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlığı bulunmuştur. Bu deneye ek olarak referans zemin numunesine ağırlığınca %2,5, %5, %10, %15 ve %20 Belediye Atık Yakma Külü eklenerek hazırlanan numunelere de standart proktor deneyi uygulanmıştır. Ham numune ve karışım oranına göre kül katılmış kuru zemin numunesinin su ilave edilerek karışım kabına alındıktan sonra üç katman olarak sıkıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Her katmana 25 defa standart tokmak ile sıkıştırılarak numuneler etüvde kurutulmuştur. İçerdiği su içeriği oranına göre maksimum kuru hacim ağırlığı belirlenmiştir. Her sıkıştırma sonrası numuneye ağırlığınca %5 su eklenerek deney tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda optimum su içeriği ve maksimum kuru birim hacim ağırlık belirlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 7’de gösterilmiştir. Ayrıca ham numune deney sonucu Şekil 4’te ve kül katılı numunelere ait deney sonucu grafiği Şekil 5’te gösterilmiştir.

Tablo 7. Standart Proktor Deneyi Sonuçları

Karışım	Su Muhtevası (%)	Kuru Birim Hacim Ağırlık (gr/cm ³)
Ham Numune	17	1,530
% 2,5 Katkılı	17	1,540
% 5 Katkılı	22	1,516
% 10 Katkılı	22	1,528
% 15 Katkılı	23	1,524
% 20 Katkılı	23	1,476



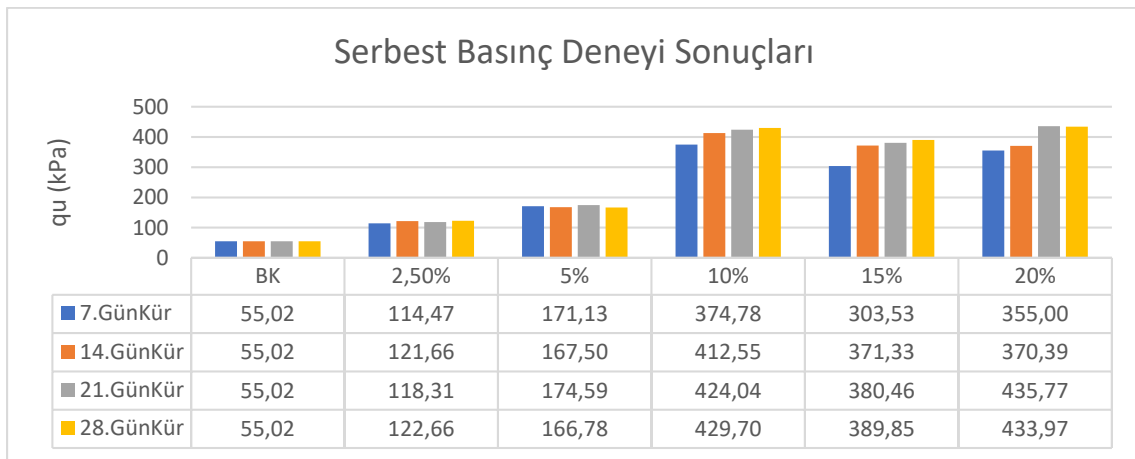
Şekil 4. Referans Numune Standart Proktor Deneyi Sonucu



Şekil 5. Kül Katkılı Numunelere Ait Standart Proktor Deneyi Sonuçları

Serbest Basınç Deneyi

Silindirik numunelere sadece düşey doğrultuda yükleme yapılmıştır. Kırılma anındaki maksimum aksenal gerilme serbest basınç dayanımı olarak alınmıştır. Zemin numunesi yükseklik/çap oranı 2-2,5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Deney cihazına yerleştirilen numuneler yükleme hızı 1mm/dk olarak deney başlatılmıştır. Numunede kırılma olduktan sonra gerilme-deformasyon eğrisi elde edilip ve deney sonlandırılmıştır. Her numune kür süresi için 3 deney yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Serbest basınç deneyi sonuçları grafiği Şekil 6'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde %10 karışım oranı için 28. günlük kür süresindeki dayanım referans numuneye göre 7,81 kat, %20 karışım oranı için 21. günlük kür süresindeki dayanım referans numuneye göre 7,92 kat oranında dayanımı artırdığı gözlemlenmiştir. Bu iki karışım için yaklaşık olarak 8 kat artan dayanım söz konusudur. Dayanım için optimum karışım oranı %10 seçilebilir. Her ne kadar maksimum tek eksenli basınç değeri %20 karışım oranı için 21. günlük kür süresinde gerçekleşmiş olsa bile %10 karışım oranı için 28. günlük kür süresindeki dayanım max dayanıma oldukça yakın bulunmuştur.

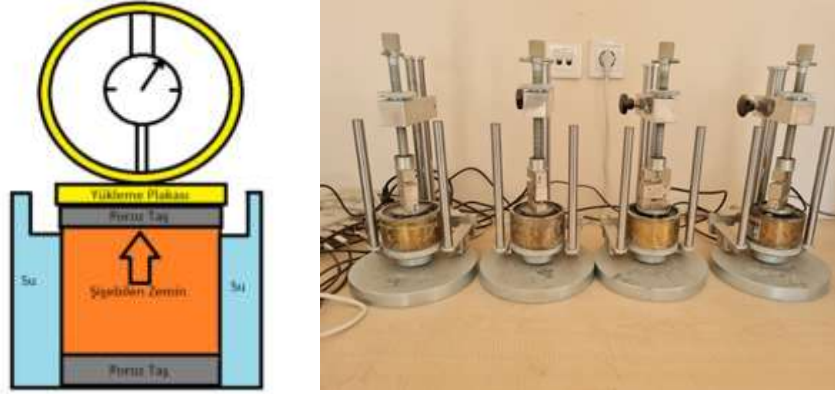


Şekil 6. Serbest Basınç Deneyi Sonuçları Grafiği

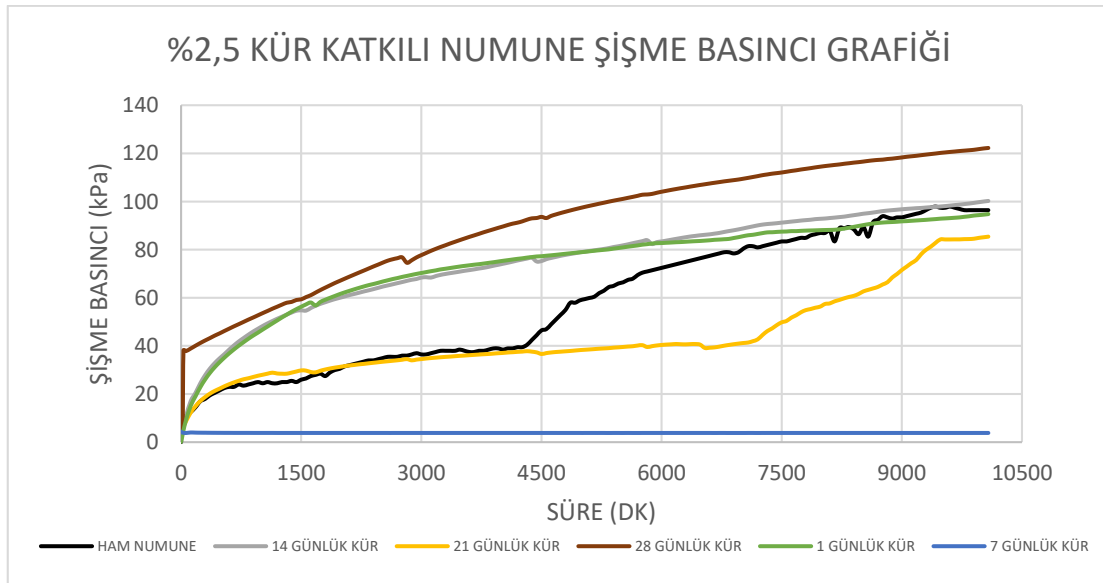
Şişme Basıncı Deneyi

Çalışma kapsamında şişme basınçları deneyi ASTM 4546 ya uygun şekilde gerçek zamanlı kayıt alabilen bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 7). Deneylerde yüksekliği 20 mm, çapı 50 mm olan konsolidasyon hücresi kullanılmış olup numuneler hücreye yerleştirildikten sonra kabın her iki yüzeyine poröz taş yerleştirilmiş numune kalıbı sabitleştirildikten sonra sırayla yükleme plakası ve yük hücresi yerleştirilmiştir. Su konulan şişme düzeneği 7 gün boyunca her saat başı basınç okumaları bilgisayara aktarılmıştır. Deney sonunda şişme basıncı grafiği çizilmiştir. %2,5 kür katkılı numune şişme basıncı grafiği Şekil 8'de, %5 kür katkılı numune şişme basıncı grafiği Şekil 9'te, %10 kür katkılı

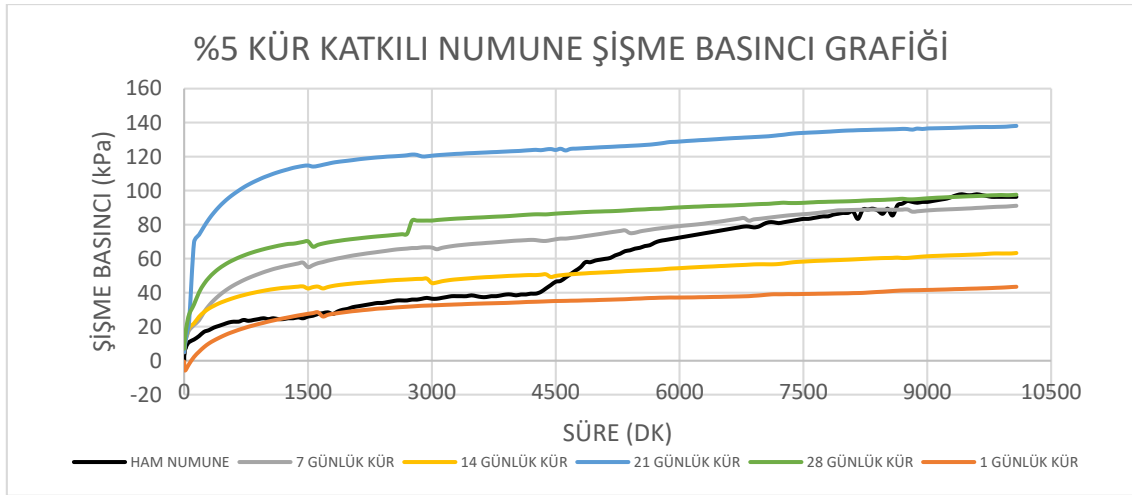
numune şişme basıncı grafiği Şekil 10'de, %15 kür katkılı numune şişme basıncı grafiği Şekil 11'de ve %20 kür katkılı numune şişme basıncı grafiği Şekil 12'da verilmiştir. Şişme basıncı grafikleri incelendiğinde genel olarak referans numuneye göre katkı malzemesinin zeminin şişme basıncını düşürdüğü gözlemlenmiş, ancak %2,5 ve %5 kül katkısının şişme basıncına etki etmediği hatta negatif yönde etki ettiği gözlemlenmiştir. Tüm karışım oranları ve kür süreleri birlikte değerlendirilerek her karışım oranı için tüm kür süreleri göz önünde bulundurularak optimum değerler grafiği çizilmiş ve Şekil 13'te gösterilmiştir. Buna göre şişme basıncı için otimum değerin %15 karışım oranı ve 28 kür süresinin olduğu söylenebilmektedir.



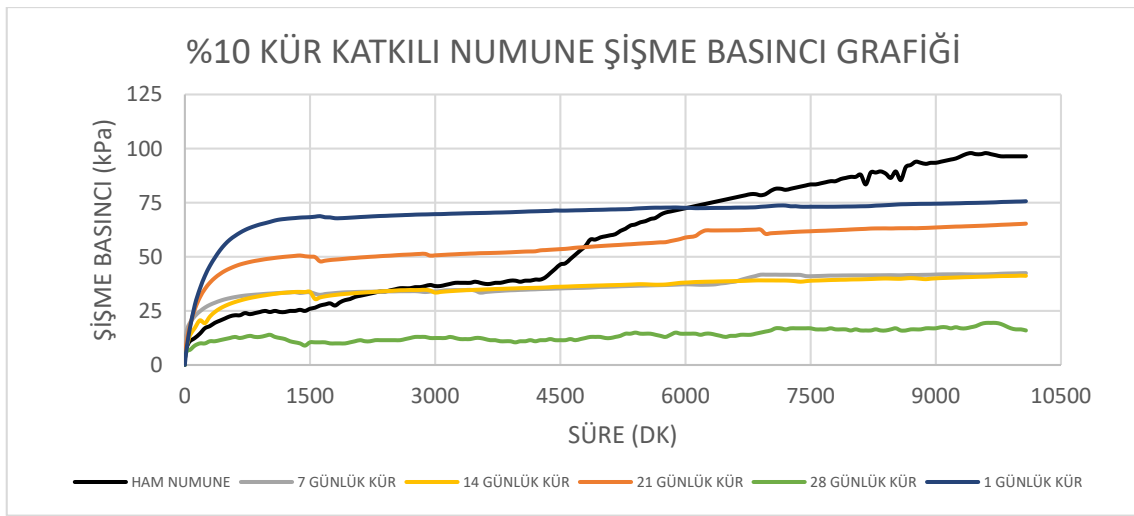
Şekil 7. Şişme basıncı deney düzeneği



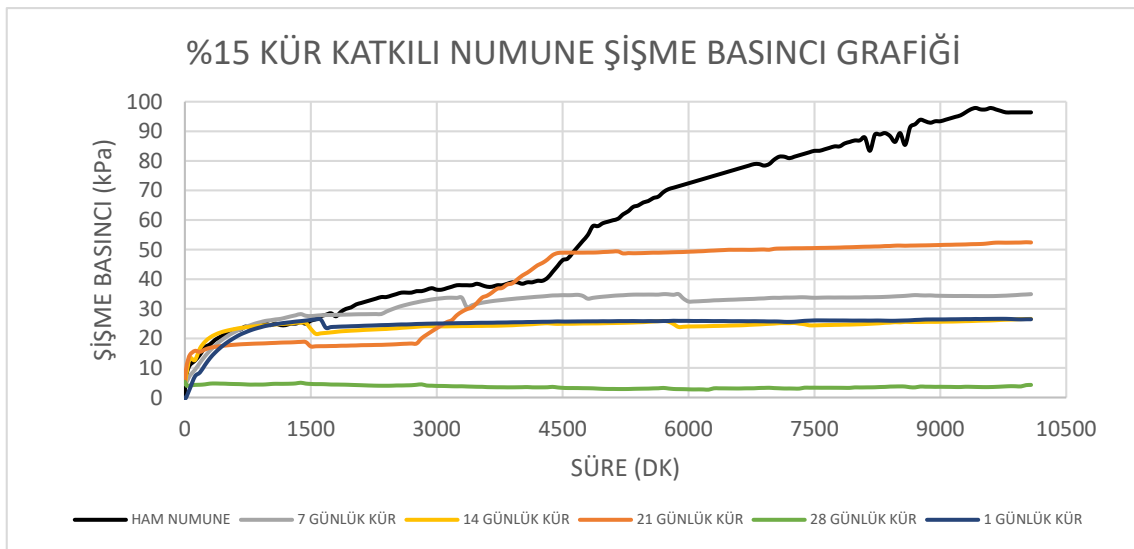
Şekil 8. %2,5 Kür Katkılı Numune Şişme Basıncı Grafiği



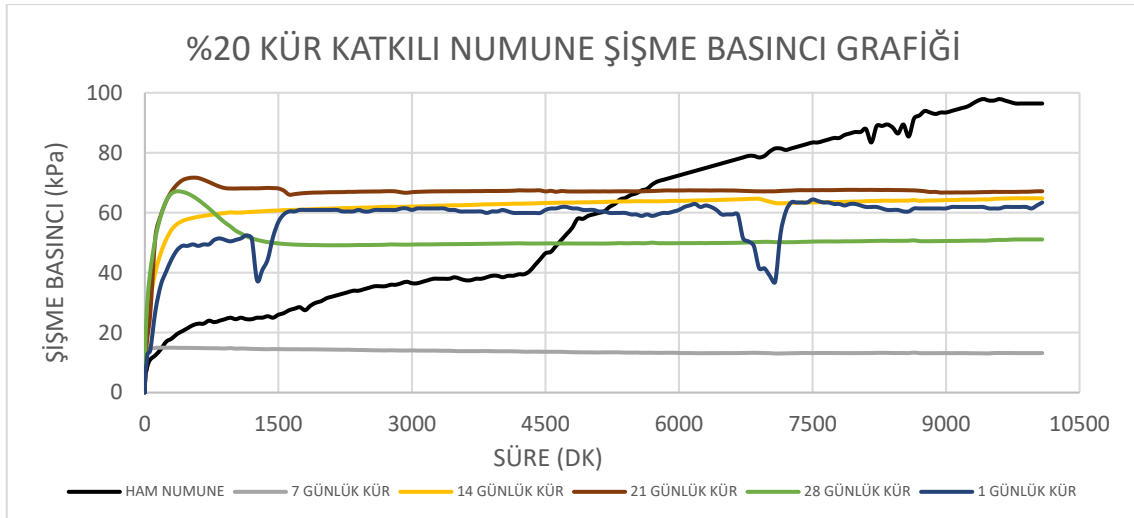
Şekil 9. %5 Kür Katkılı Numune Şişme Basıncı Grafiği



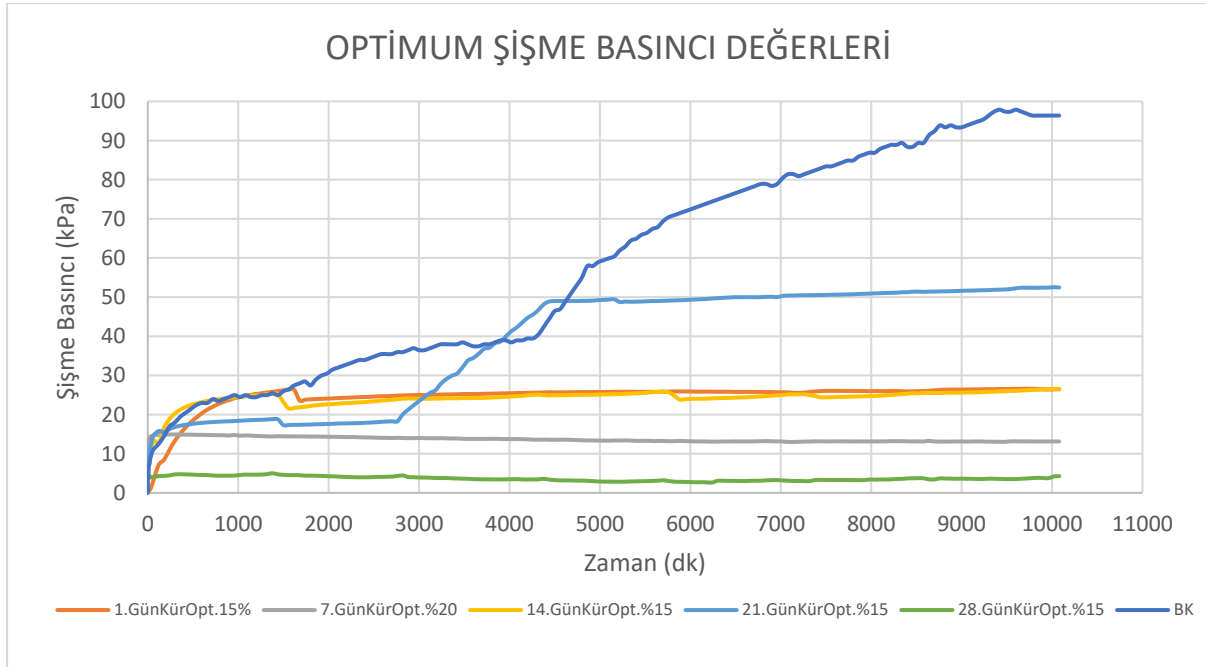
Şekil 10. %10 Kür Katkılı Numune Şişme Basıncı Grafiği



Şekil 11. %15 Kür Katkılı Numune Şişme Basıncı Grafiği



Şekil 12. %20 Kür Katkılı Numune Şişme Basıncı Grafiği



Şekil 13. Optimum şişme basıncı grafiği

Tablo 8'de optimum şişme maximum gerilme değerleri verilmiştir. Tablo incelendiğinde %15 karışım oranı için 28. günlük kür süresinde ham numuneye göre %94,5 oranında şişme potansiyelini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu bağlamda %15 karışım oranı için 28. günlük kür süresi optimum değer olarak kabul edilebilir.

Tablo 8. Optimum Şişme Maximum Gerilme Değerleri

Numune	Pmax	Oran %
Ham Numune	97,9	0
1.GünKürOpt. %15	26,6	72,83
7.GünKürOpt.%20	14,97	84,7
14.GünKürOpt.%15	26,56	72,87
21.GünKürOpt.%15	52,51	46,36
28.GünKürOpt.%15	5,38	94,5

SONUÇLAR

Dünyada nüfusun artışı ile beraber endüstriyel ve genel atık oranı gün geçtikçe artmaktadır. Bu durum ise çok farklı alanlarda birçok problemi beraberinde getirmektedir. Bu atık maddelerle yaşanan ekonomik ve çevresel sorunlar atık maddelerin geri dönüşümü gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Gerek atık maddenin geri dönüşüme kazanılması gerekse de zeminlerin iyileştirilmesi konusunda atık maddeler çalışma konusu olmaktadır. Bu çalışmada da bir atık malzeme olan belediye atık geri dönüşüm külünün zemin iyileştirme potansiyeli tartışmaya açılmıştır. Bu bağlamda elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

- Elde edilen sonuçlar şişebilen zayıf zeminlerde maksimum basınç değerinin %20 karışım oranı için 21. günlük kür süresinde gerçekleştiğini göstermekte olsa bile %10 karışım oranı için 28. günlük kür süresindeki dayanım max dayanıma oldukça yakın bulunmuştur. Bu veriden yola çıkarak optimum karışım oranını %10 ve kür süresini ise 28 olarak tanımlamak mümkün olmaktadır.
- Şişme basıncı deneyinde ham numuneye katılan kül oranı genel anlamda şişme değerini azaltmakta ve şişme değeri için optimum değer %15 kül katkısı için 28 günlük kür süresi bulunmuştur.

Bu sonuçlar çerçevesinden kül katkılı zemin numunenin referans numuneye göre dayanım açısından arttığı, şişme potansiyeli açısından azaldığı gözlemlenmiştir. Genel bir değerlendirme ile geri dönüşüm atık uçucu külünün zemin parametrelerini iyileştirmede alternatif bir ürün olduğu söylenebilmekte olup bu meteryalin zemin iyileştirmede kullanılması doğaya bırakılan evsel atığın bertarafı için doğa dostu bir yöntem olduğu değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

Abdila SR, Abdullah MMAB, Ahmad R, et al (2022) Potential of Soil Stabilization Using Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) and Fly Ash via Geopolymerization Method: A Review. Mater 2022, Vol 15, Page 375 15:375. <https://doi.org/10.3390/MA15010375>

Abhishek, Sharma, R. K., & Bhardwaj, A. (2019). Effect of construction demolition and glass waste on stabilization of clayey soil. In Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Waste Management through Design: IC_SWMD 2018 1 (pp. 87-94). Springer International Publishing.

Adeyanju, E., Okeke, C. A., Akinwumi, I., and Busari, A., (2020). Subgrade stabilization using rice husk ash-based geopolymer (GRHA) and cement kiln dust (CKD), Case Studies In Construction Materials, 13: e00388.

Balasubramaniam, A. S., Lin, D. G., Sharma Archarya, S. S., Kamruzzaman, A. M., Uddin, K., & Bergado, D. T. (2001). Behavior of soft Bangkok clay treated with additives. In Soil mechanics and geotechnical engineering. Eleventh Asian Regional Conference (pp. 11-14).

- Baruah, D., Goel, S., Gupta, C., & Sahu, A. K. (2020). Ground improvement using municipal solid waste ash. In *Advances in Sustainable Construction Materials and Geotechnical Engineering: Select Proceedings of TRACE 2018* (pp. 271-280). Springer Singapore.
- Bie, R., Chen, P., Song, X., & Ji, X. (2016). Characteristics of municipal solid waste incineration fly ash with cement solidification treatment. *Journal of the Energy Institute*, 89(4), 704-712.
- Bilbil, E. T., (2020) Çöp ve Atık'ın Küresel Dolaşımının Siyaseti: Türkiye'nin Atık İthalatı. Algan, N., Özel Demiralp, D., Çörtoğlu, F. S (Ed.), *Küresel Ekolojik Güvenlik Uluslararası Sempozyum* (s. 101-123). Ankara Üniversitesi
- Chauhan, M. S., Mittal, S., and Mohanty, B., (2008). Performance evaluation of silty sand subgrade reinforced with fly ash and fibre, *Geotextiles And Geomembranes*, 26 (5): 429–435
- Chore, H. S., & Vaidya, M. K. (2015). Strength characterization of fiber reinforced cement–fly ash mixes. *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, 1, 1-8.
- Demirel, Z. D., (2022) Tecno-economic feasibility analysis of raw waste incineration and integrated waste processing scenarios for municipal solid wastes in Istanbul, Master Of Science Thesis, Yıldız Technical University Graduate School of Science and Engineering, Istanbul
- Devlet, H. (2020). Killi zeminler üzerinde atık lastik ve gazbetonun etkilerinin değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Forteza, R., Far, M., Seguí, C., & Cerdá, V. (2004). Characterization of bottom ash in municipal solid waste incinerators for its use in road base. *Waste management*, 24(9), 899-909.
- Gao, X., Wang, W., Ye, T., Wang, F., & Lan, Y. (2008). Utilization of washed MSWI fly ash as partial cement substitute with the addition of dithiocarbamic chelate. *Journal of environmental management*, 88(2), 293-299.
- Gong, X., Niu, J., Liang, S., Feng, D., & Luo, Q. (2020). Solidification of Nansha soft clay using cement-based composite curing agents. *Advances in Cement Research*, 32(2), 66-77.
- Halder, P., Paul, N., Hoque, M. E., M Hoque, A. S., Parvez, M. S., Hafizur Rahman, M., and Ali, M., (2014). Municipal solid waste and its management in Rajshahi City, Bangladesh: A source of energy, *International Journal Of Renewable Energy Research*, 4 (1): 168–175
- Hoornweg, D. and Bhada-Tata, P., (2012) *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*, The World Bank,
- Horpibulsuk, S., Phetchuay, C., Chinkulkijniwat, A., & Cholaphatsorn, A. (2013). Strength development in silty clay stabilized with calcium carbide residue and fly ash. *Soils and Foundations*, 53(4), 477-486.
- Huang, W., Geng, X., Liu, Z., & Zhou, C. (2022). Molecular dynamics study of polymeric stabilizers as soil improvement materials. *Chemical Physics Letters*, 806, 139985.
- Kadılar, G. (2021). *Ünye ilçesi vahşi depolama alanının ıslahı ve düzenli depolama alanının araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Konya Teknik Üniversitesi, Konya. Erişim adresi: <https://gcris.ktun.edu.tr/handle/20.500.13091/756>
- Kaniraj, S. R., & Gayathri, V. (2003). Geotechnical behavior of fly ash mixed with randomly oriented fiber inclusions. *Geotextiles and Geomembranes*, 21(3), 123-149.
- Keskin İ, Kahraman S. (2022) Stabilization of swelling soil by lime, fly ash, and calcium carbide residue. *Arab J Geosci* 2022 1510 15:1–12. <https://doi.org/10.1007/S12517-022-10291-3>
- Kirk, D. W., Chan, C. C., & Marsh, H. (2002). Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 90(1), 39-49.
- Liu, D., Gu, Z., Liang, R., Su, J., Ren, D., Chen, B., ... & Yang, C. (2020). Impacts of pore-throat system on fractal characterization of tight sandstones. *Geofluids*, 2020, 1-17.

- Liu, J., Shi, B., Jiang, H., Huang, H., Wang, G., and Kamai, T., (2011). Research on the stabilization treatment of clay slope topsoil by organic polymer soil stabilizer, *Engineering Geology*, 117 (1–2): 114–120
- Liu, Y., Chang, C. W., Namdar, A., She, Y., Lin, C. H., Yuan, X., & Yang, Q. (2019). Stabilization of expansive soil using cementing material from rice husk ash and calcium carbide residue. *Construction and Building Materials*, 221, 1-11.
- Liu, Y., Dong, Y., Zhang, Y., Liu, Z., & Yuan, X. (2018, July). Research on pavement performance of mixed filler with alkaline residue-expansive soil. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 170, No. 2, p. 022148). IOP Publishing.
- Locat, J., Tremblay, H., and Leroueil, S., (1996). Mechanical and hydraulic behaviour of a soft inorganic clay treated with lime, *Can Geotech Journal*, 33: 654–669
- Mangialardi, T., Paolini, A. E., Poletti, A., & Sirini, P. (1999). Optimization of the solidification/stabilization process of MSW fly ash in cementitious matrices. *Journal of hazardous materials*, 70(1-2), 53-70.
- Mohamedzein, Y. E. A., Al-Aghbari, M. Y., & Taha, R. A. (2006). Stabilization of desert sands using municipal solid waste incinerator ash. *Geotechnical & Geological Engineering*, 24, 1767-1780.
- Muntohar, A. S. (2002). Utilization of uncontrolled burnt rice husk ash in soil improvement. *Civil Engineering Dimension*, 4(2), 100-105.
- Muntohar, A. S., Widiyanti, A., Hartono, E., and Diana, W., (2013). Engineering Properties of Silty Soil Stabilized with Lime and Rice Husk Ash and Reinforced with Waste Plastic Fiber, *Journal Of Materials In Civil Engineering*, 25 (9): 1260–1270
- Okagbue, C. O., & Onyeobi, T. U. S. (1999). Potential of marble dust to stabilise red tropical soils for road construction. *Engineering Geology*, 53(3-4), 371-380.
- Okagbue, C. O., & Yakubu, J. A. (2000). Limestone ash waste as a substitute for lime in soil improvement for engineering construction. *Bulletin of engineering Geology and the Environment*, 58, 107-113.
- Okça, E. C., (2001). Use of class C fly ashes for the stabilization of an expensive soil, *Journal Of Geotechnical And Geoenvironmental Engineering*, 568–573
- Poran, C. J., & Ahtchi-Ali, F. (1989). Properties of solid waste incinerator fly ash. *Journal of geotechnical engineering*, 115(8), 1118-1133.
- Rahgozar, M. A., Saberian, M., and Li, J., (2018) Soil stabilization with non-conventional eco-friendly agricultural waste materials: An experimental study, *Transportation Geotechnics*, 14: 52–60
- Sevinç, F. and Duran, E., Sürdürülebilir deniz turizmi ve tüketim paradoksu: tükenirken tükenmek", *Tüketici Ve Tüketim Araştırmaları Dergisi*, 10 (2): 173–196 (2018).
- Sharma, R. K., (2020). Utilization of Fly Ash and Waste Ceramic in Improving Characteristics of Clayey Soil: A Laboratory Study, *Geotechnical And Geological Engineering*, 38 (5): 5327–5340
- Sherwood, P. T., & Ryley, M. D. (1986). The use of pulverised fuel ash in road construction. *RRL Rep*, 49.
- Show, K. Y., Tay, J. H., & Goh, A. T. (2003). Reuse of incinerator fly ash in soft soil stabilization. *Journal of materials in civil engineering*, 15(4), 335-343.
- Singh, D., & Kumar, A. (2017). Geo-environmental application of municipal solid waste incinerator ash stabilized with cement. *Journal of rock mechanics and geotechnical engineering*, 9(2), 370-375.
- TÜİK (2019) TÜİK Kurumsal. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Belediye-Atik-Istatistikleri-2018-30666>. Accessed 16 Oct 2022
- Ural, N., Kut, Ü., and Gülsevinç, N., (2020) Atık PVC ile zemin iyileştirme. *El-Cezeri Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 7 (3): 1471–1481

Vizcarra, G. O. C., Casagrande, M. D. T., & da Motta, L. M. G. (2014). Applicability of municipal solid waste incineration ash on base layers of pavements. *Journal of materials in civil engineering*, 26(6), 06014005.

Zhang, B., Zhou, W., Zhao, H., Tian, Z., Li, F., & Wu, Y. (2016). Stabilization/solidification of lead in MSWI fly ash with mercapto functionalized dendrimer Chelator. *Waste Management*, 50, 105-112.

Zhang, D., Liu, W., fHaobo Hou, & He, X. (2007). Strength, leachability and microstructure characterisation of Na₂SiO₃-activated ground granulated blast-furnace slag solidified MSWI fly ash. *Waste management & research*, 25(5), 402-407.

Zhang, Y., Johnson, A. E., & White, D. J. (2019). Freeze-thaw performance of cement and fly ash stabilized loess. *Transportation Geotechnics*, 21, 100279.

FLOW CHARACTERISTICS OVER BIO-INSPIRED CORRUGATED AIRFOIL AT LOW REYNOLDS NUMBER

Assist. Prof. Dr. Hacımurat DEMİR

Aksaray University, Turkey

ORCID NO: 0000-0002-4819-2633

Batuhan KAYA

Aksaray University, Turkey

ORCID NO: 0009-0007-7398-5364

ABSTRACT

Bio-inspiration from nature has led to several innovative aerodynamic developments and concepts, as nature provides efficient and direct solutions to engineering problems. Moreover, it provides exceptional flight examples, such as optimal energy consumption during intense agility movements, stability, and low noise. Insect flight is considered to be one of the most remarkable forms of flight. As an example, dragonflies exhibit extraordinary maneuverability and a wide range of flight characteristics. In this study, the flow characteristics of bio-inspired corrugated airfoils at a constant Reynolds number of 1.4×10^4 using the $k-\omega$ SST turbulence model were investigated. The corrugated B airfoil and Model II airfoil exhibited similar behavior at low angles of attack and beyond $AoA=8^\circ$. Model I airfoil showed lower C_L at $AoA=0^\circ$ and $AoA=4^\circ$ but achieved the highest C_L/C_D value at $AoA=8^\circ$. Rounding the first peak positively impacted aerodynamic performance, while rounding the second peak had no significant effect. Flow patterns revealed separation from the first airfoil peak at $AoA=0^\circ$, trapped vortex in the Model I valley, and recirculation zones extending up to the first peak. At $AoA=8^\circ$, flow separation from the leading edge occurred, leading to recirculating vortices. At $AoA=10^\circ$, trailing edge vortices merged with the saddle vortex in all airfoils, and at $AoA=20^\circ$, the flow was completely separated.

Keywords: Bio-inspired, CFD, Corrugated airfoil, Flow characteristics, Low Reynolds number

1. INTRODUCTION

A corrugated airfoil is a term commonly used to describe thin airfoils that are perpendicular to the free stream [1]. This type of airfoil is commonly found in insect wings, serving as a good subject for studying aerodynamics at low Reynolds numbers owing to the small dimensions of insects that can fly at relatively low speeds. Insects capable of gliding, such as the dragonfly, serve as a natural model for improving aerodynamic flight efficiency without flapping. Multiple studies have demonstrated the superior aerodynamic performance of corrugated airfoil designs in terms of range and endurance [2]. Recently, scientists have focused on low Reynolds aerodynamics as a result of advances in micro-aircraft, unmanned aircraft, and wind turbines. [3-11] In particular, there has been a rise in the quantity of research concentrating on flow around corrugated airfoils. Gao et al. [12] conducted a simulation of the airflow around a corrugated airfoil at a Reynolds number of 55,000 and then compared their findings with the experimental data obtained by Murphy and Hu [13]. It was determined that at this Reynolds number, the flow exhibits turbulent behavior, and the dissipation of three-dimensional vorticity cannot be ignored. Additionally, Murphy and Hu [14] conducted a study on the aerodynamic capabilities of bio-inspired corrugated airfoils in comparison to a smooth-surfaced airfoil and a flat plate, with the aim of investigating the potential applications of such bio-inspired corrugated airfoils for MAV. The results indicated that the corrugated airfoil outperformed the smooth-surfaced airfoil and flat plate, exhibiting higher lift and a greater ability to inhibit large-scale flow separation. Furthermore, it was observed that the corrugated airfoil was almost insensitive to Re numbers in terms of aerodynamic performance. In addition to this, Hord and Lian [15] investigated the complicated vortex formations that occurred in the valleys of the corrugated airfoil using CFD at $Re=1000$. They conducted comparisons between

experimental results at various Re numbers and models of a flat plate. In contrast to the investigations conducted at high Re numbers, their research demonstrated that at low Re numbers, the presence of corrugation did not yield any aerodynamic advantage when compared to a flat plate. Conversely, the corrugated airfoil produced a greater amount of drag compared to the flat plate. The structural research revealed that the presence of wing corrugation enhanced the wing structure's ability to withstand bending forces. The researchers determined that the corrugated wing offered the advantage of maintaining the same level of resistance to bending forces while being significantly thinner and lighter.

New et al. [16] performed an experimental study about aerodynamic flow separation control using bio-inspired corrugated wings. They made comparisons between a technical NACA0010 and simplified dragonfly wing-based corrugated aerofoils at $Re=14,000$ conditions. Particle streak photography flow visualizations demonstrated that, when subjected to static test conditions, the corrugated aerofoil effectively minimized flow separations and consequent wake development, in contrast to the technical aerofoil. This was accomplished by attracting the free-stream fluid towards the surface of the aerofoil through the vortices that were captured and the recirculating area that developed above the corrugated aerofoil. Additionally, New et al. [17] conducted an experimental investigation of the impact of surface features on aerofoil flow separation control at $Re=14,000$. The results revealed that the corrugated B aerofoil exhibited superior flow separation control behavior in comparison to the corrugated A and NACA0010 aerofoils, producing notably smaller flow separation bubbles. This may result from the formation of a large-scale recirculating region at its saddle location. The results showed that a larger recirculation area was more effective in mitigating flow separation behavior compared to using multiple smaller recirculation areas. In addition, the presence of a trailing-edge hump facilitated flow reattachment and reduced the size of the flow separation bubble.

Ren et al. [18] conducted a study to examine the impact of dragonfly wing structure on dynamic performances using both experimental and numerical methods. They stated that the corrugations on the dragonfly wings, both in the direction of the wing's span and chord, could autonomously adjust the shapes of the wings and so influence the airflow surrounding the wings of the insect. Sridhar and Dwivedi [19] conducted a numerical analysis to examine the effect of peak shape in a bio-inspired corrugated wing at a Reynolds number of 3.5×10^4 using ANSYS Fluent with the $k-\epsilon$ turbulence model. The aerodynamic and flow parameters exhibited that the curved peak corrugation model gave better performances than the triangular corrugation. The study revealed that the leading-edge vortices were trapped in identical locations in the first valley for both models. Nevertheless, no trailing edge vortices were observed in either model for angles of attack tested up to 12 degrees. Biradar et al. [20] investigated the effect of attack angle on lift and drag of a bio-inspired corrugated airfoil numerically. The authors stated that a low flapping angle of the corrugated airfoil gave better results, as a low angle of attack provided an ideal lift-drag ratio. The rate of flow separation was significantly greater at an angle of attack of 15° compared to other angles, and once the flow detached from the tip of the aerofoil, it did not reattach. In this particular instance, it was determined that an angle of 5° yielded the most favorable C_L/C_D ratio. Moreover, Shabbir et al. [21] carried out a CFD analysis investigating the effects of peak shape variations on the aerodynamic performance of a corrugated airfoil at Reynolds numbers of 125,000 and 58,000. The study revealed significant alterations in the airfoil's aerodynamic performance due to changes in peak shape, affecting both C_L and C_D values and the response to Re changes. A rise of 5% in peak height led to powerful vortices in the forward valley, but the vortex in the aft valley spilled over to the downstream valley, leading to a rise in C_D .

The objective of this study is to numerically investigate the aerodynamic flow characteristics of bio-inspired corrugated airfoils at a constant Reynolds number of 1.4×10^4 with changing angles of attack utilizing the ANSYS Workbench. Furthermore, the rounding effects of the first and second peaks of the corrugated airfoil were also assessed via numerical simulations.

2. MATERIAL AND METHOD

2.1. Numerical Method

To study the flow behaviors on the airfoil, the cross-section of the dragonfly airfoil previously studied by New et al. [17] was considered, as shown in Figure 1. The corrugated B airfoil had a chord of $c=75$

mm and a thickness of 2 mm. In this work, the Reynolds Averaged Navier-Stokes Equations were solved using a $k-\omega$ STT turbulence model using the ANSYS Workbench to conduct 2-D, steady-state numerical simulations at a constant Reynolds number of 1.4×10^4 . SOLIDWORKS was utilized to generate the geometries of the airfoils. The design indicated in Figure 2 has a chord length of 75 mm, using the corrugated B dragonfly airfoil. Figure 2 depicts a schematic representation of the bio-inspired corrugated B airfoils that have been created by filleting the geometries of the first peak (Model I) and the second peak (Model II) to a radius of 3 mm.

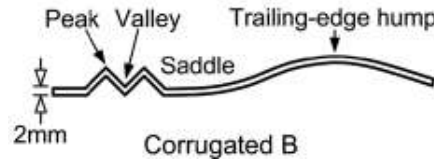


Figure 1. Schematic view of corrugated B airfoil [17]



Figure 2. Schematic view of a) first peak rounded (Model I) and b) second peak rounded (Model II) corrugated B airfoils

As seen in Figure 3, the flow domain was constructed as a half-circular arc and a rectangular block in the upstream and downstream directions, respectively. A rectangular region of influence was created around the airfoil to accurately capture the complex flow patterns. Additionally, the leading edge of the airfoil was settled at a distance of $5C$, while the domain was enlarged up to $7C$ from the trailing edge. For pressure-velocity coupling, COUPLED algorithm was utilized. Additionally, the least squares cell-based method was selected for gradient and for all other parameters second-order upwind method was utilized. The convergence of the computations was obtained when the residuals were lower than 10^{-6} .

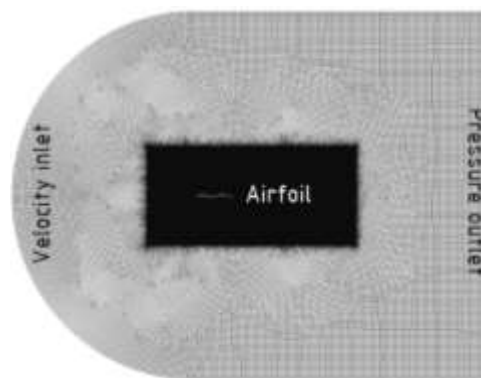


Figure 3. The computational grid, domain and boundary conditions

2.2. Model Validation

To verify the accuracy of the numerical simulation, a comparison was made between the outcomes of the current study and the results of the experimental investigation performed by New et al. [17]. Figure 4 illustrated that when the angle of attack was raised, there was a clear increase in the size of the areas

where the flow separated above the upper surfaces of all airfoils. The flow patterns around the airfoil exhibited significant concurrence with previous experimental study [17], whereby the flow separation bubble gradually enlarged as the angle of attack increased. Moreover, when the angle of attack increased, the point of flow separation shifted towards the leading edge, as anticipated.

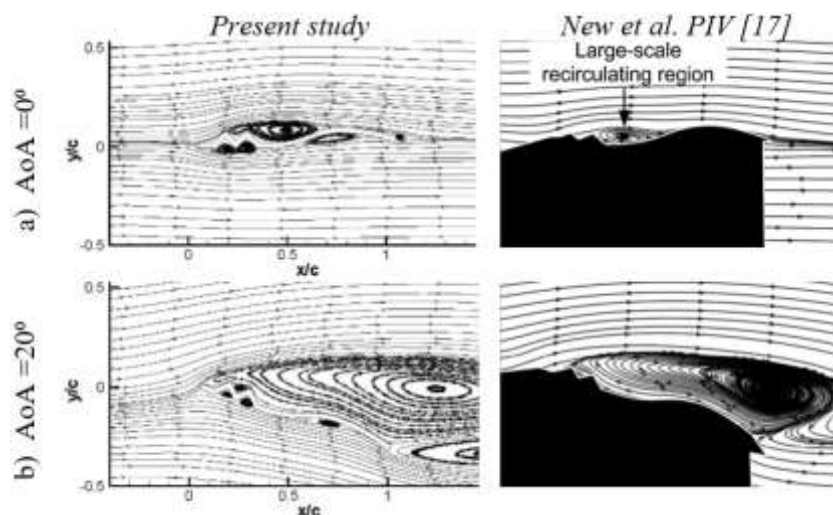


Figure 4. The streamline distributions of Corrugated B airfoil for validation

3. RESULTS

When the variation of the lift coefficient (C_L) with the angle of attack given in Figure 5 was analyzed, it was seen that the corrugated B airfoil and the Model II airfoil were similar at low angles of attack ($AoA=0^\circ$ and $AoA=4^\circ$), while the Model I airfoil had a lower C_L . When the angle of attack increased from $AoA=8^\circ$ to $AoA=10^\circ$, a decrease in the C_L of the corrugated B airfoil was observed. In the Model I airfoil, the maximum C_L value was reached at $AoA=10^\circ$ and stall occurred after this angle of attack. In general, at low angles of attack and at angles of attack after $AoA=8^\circ$, the graph of the change in the C_L coefficient of the corrugated B airfoil and the Model II airfoil with the angle of attack had similar characteristics. At high angles of attack, the C_L coefficient of all three airfoils changed at a similar rate with the angle of attack. Figure 6 illustrates the variation of the ratio of the lift coefficient (C_L) to the drag coefficient (C_D). It was clearly seen that the Model I airfoil had the highest C_L/C_D value at $AoA=8^\circ$. As mentioned before, except for the $AoA=8^\circ$, the corrugated B airfoil and the Model II airfoil showed similar characteristics at other values of AoA . While rounding the second peak of the wing did not contribute to the aerodynamic performance, rounding the first peak caused a positive change in the flow characteristics.

Figure 7 demonstrates the contours of velocity distribution around the airfoils at different angles of attack. For all airfoils, an increase in the velocity value was seen at the location where the airflow made contact with the airfoil at its first peak. Additionally, the velocity distribution value consistently exhibited greater values on the upper surface of all airfoils. As the angle of attack (AoA) increased, the upper surface velocity zone expanded towards the trailing edge, and the stagnation point shifted aft on the lower surface. While the velocity contours for the corrugated B airfoil and the Model II wing had almost the same pattern, the Model I showed considerable differences. The contours of pressure coefficient (C_p) around the airfoils for varying angles of attack were given in Figure 8. A low-pressure zone was seen on the top surface in all three models. This occurred due to a corrugated first peak, which caused an acceleration in the flow. As a result, a low-pressure zone was formed on the top surface, while a high-pressure region was formed on the lower surface. As the angle of attack increased, the low-pressure area on the upper wing surface (blue region) expanded, and at the same time, the high-pressure area on the lower surface (red area) also grew.

Figure 9 displays the comparison of streamline patterns around the airfoils with different angles of attack. At the lowest angle of attack, $AoA=0^\circ$, the flow separated from the first peak of the airfoil. The

trapped vortex was observed in the valley of the Model I airfoil. In both the corrugated B and the Model II airfoils, the recirculation zone extended to the first peak. At $AoA=8^\circ$, flow separated from the leading-edge due to the relatively sharp corners. It was seen that separated flows were trapped within the valley between the sharp corrugations and the region upstream of the hump to form recirculating vortices. Additionally, trapped vortices were observed in all three airfoils. After recirculation at the saddle section, the flow was observed to reattach at the hump section, but the trailing edge separation became more prominent. Trapped vortices formed in the valley section of both the corrugated B and the Model I airfoils. However, in the Model II airfoil, the recirculation region formed in the saddle section merged and mixed with the trapped vortex formed in the valley section. At $AoA=10^\circ$ in all three airfoils, the vortices breaking off from the trailing edge merged with the vortex in the saddle section and extended to the first peak. At $AoA=20^\circ$, the flow was completely separated, and the flow pattern was the same on all airfoils. In addition, trapped vortices on the underside of the airfoil had been detected and had not been completely dissipated.

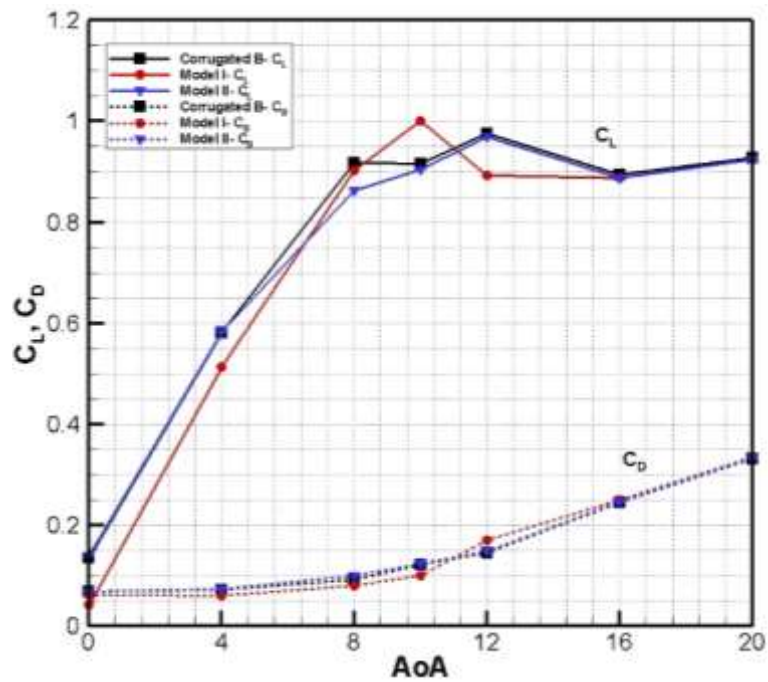


Figure 5. Aerodynamic force coefficients of airfoils

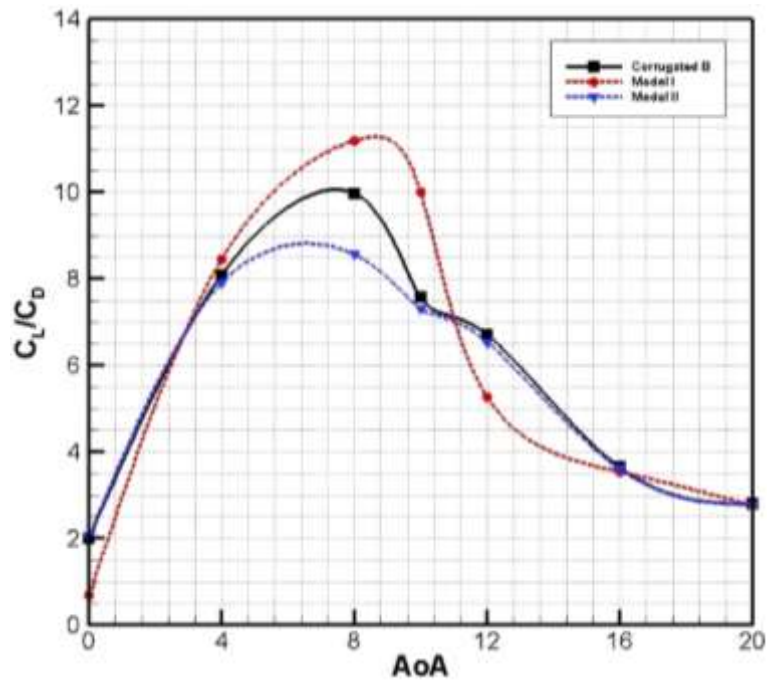


Figure 6. Variation of lift-drag ratio of different types of airfoils by changing the angle of attack

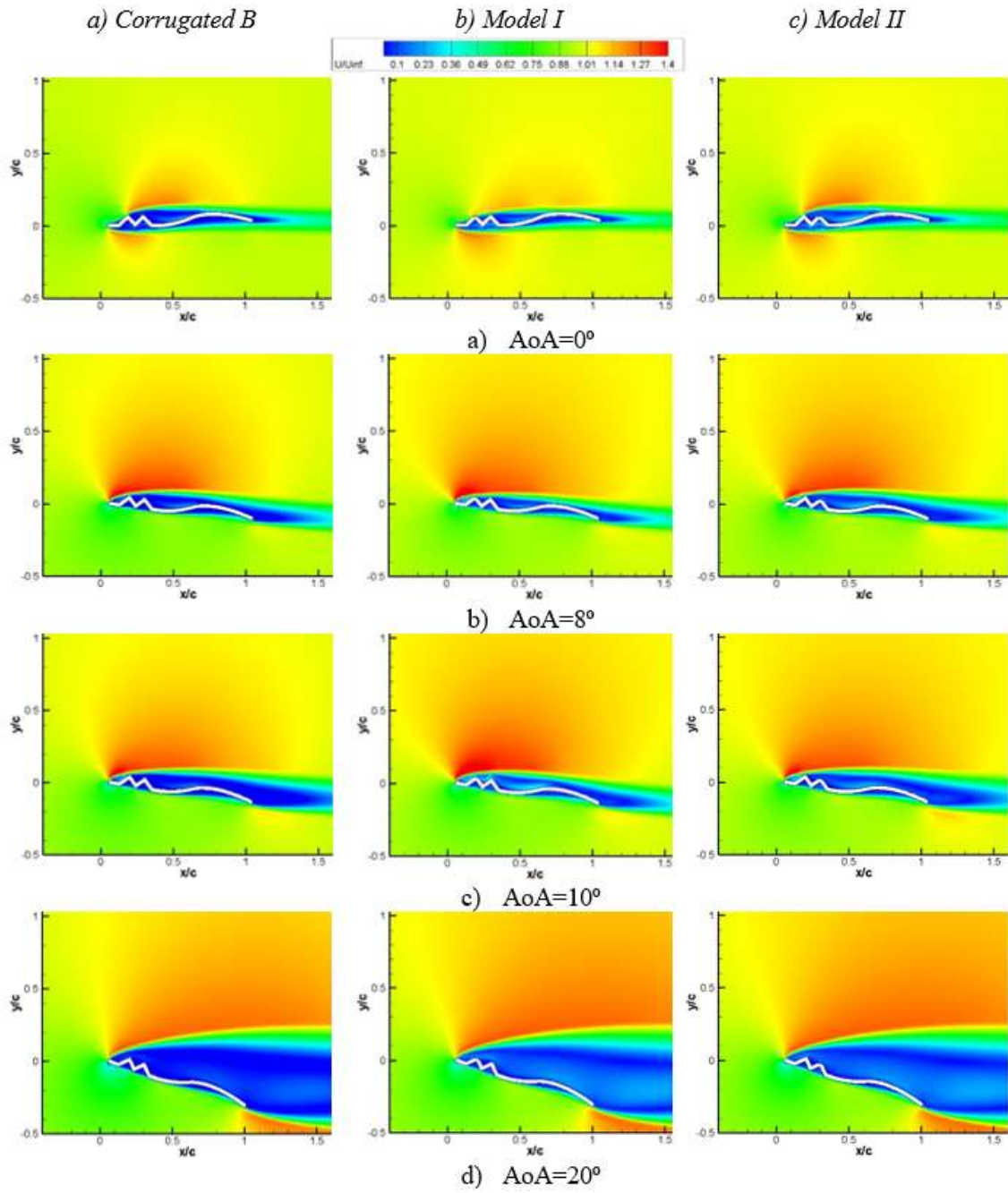


Figure 7. Normalized streamwise velocity contours for a) Corrugated B, b) Model I, c) Model II airfoils

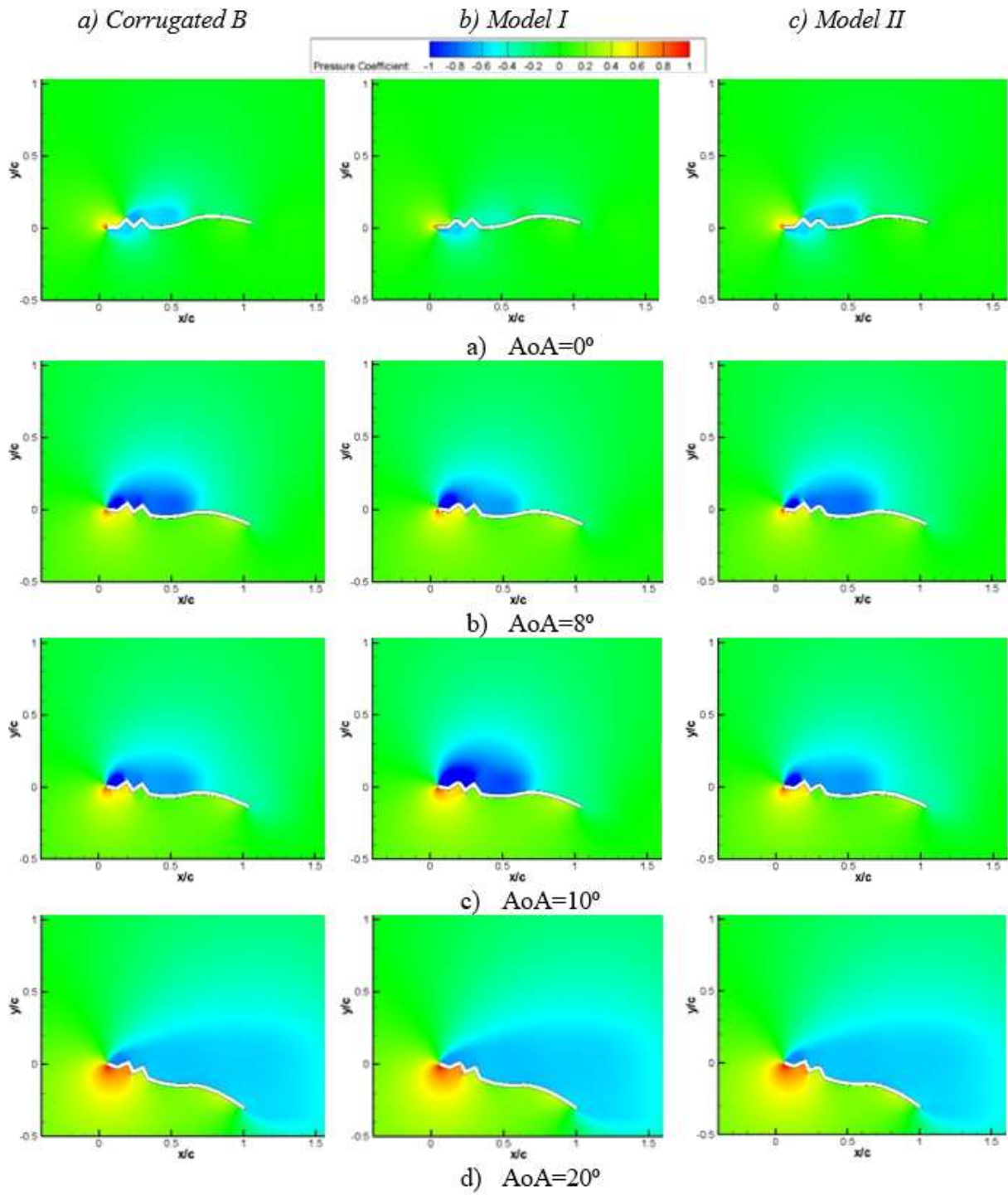


Figure 8. The contours of pressure distribution around a) Corrugated B, b) Model I, c) Model II airfoils

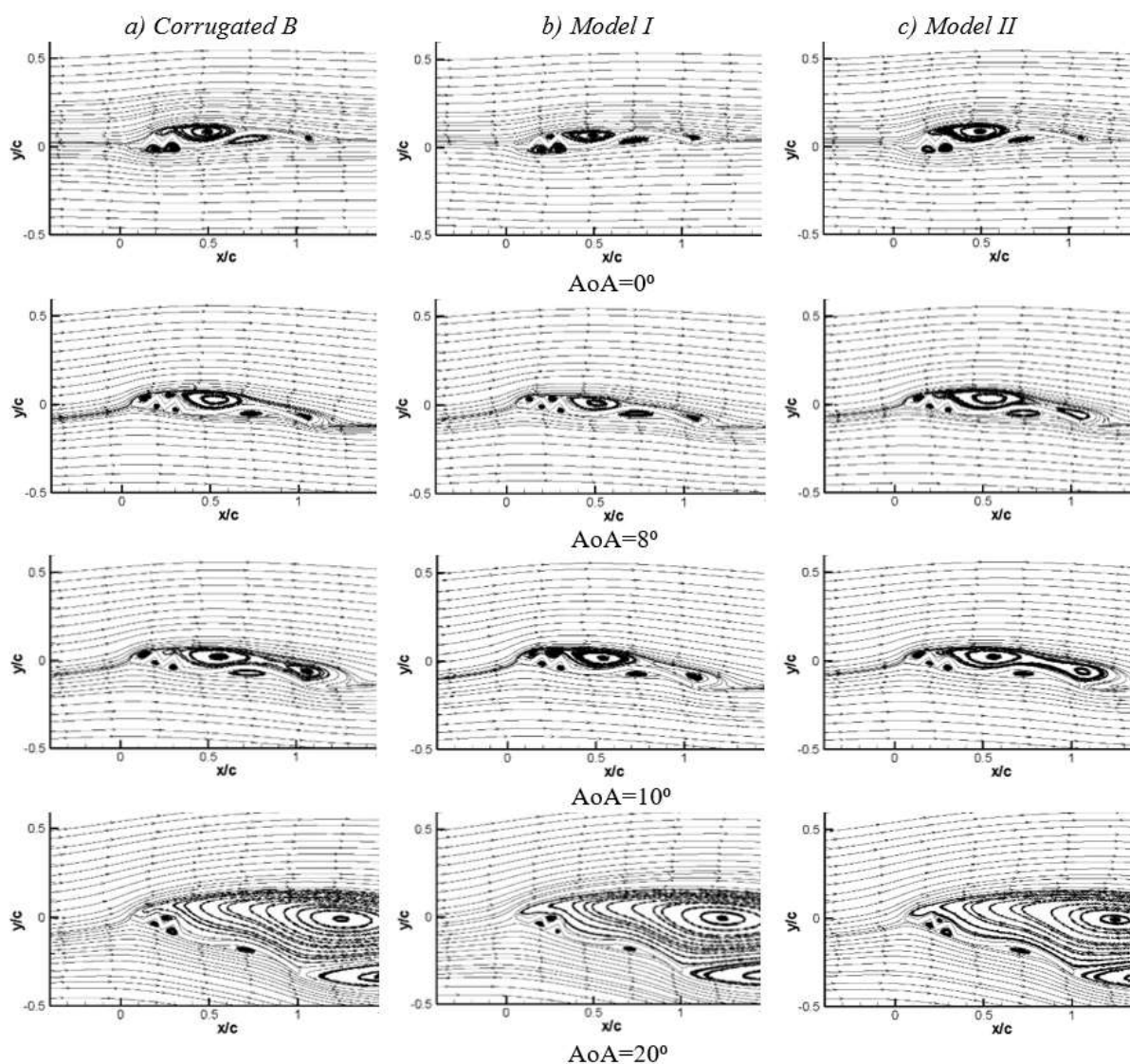


Figure 9. Streamlines plot for a) corrugated B, b) Model I, c) Model II airfoils at various angles of attack

4. CONCLUSION

In this study, the flow characteristics of bio-inspired corrugated airfoils were numerically investigated at a constant Reynolds number of 1.4×10^4 using the $k-\omega$ STT turbulence model. It was obtained that the corrugated B airfoil and the Model II airfoil were similar at $AoA=0^\circ$ and $AoA=4^\circ$, while the Model I airfoil had a lower C_L . With an increase in the angle of attack from $AoA=8^\circ$ to $AoA=10^\circ$, a decrease in the C_L of the corrugated B airfoil was noted. In general, at low angles of attack and at angles beyond $AoA=8^\circ$, the graph depicting the change in the C_L coefficient of the corrugated B airfoil and the Model II airfoil with the angle of attack exhibited similar characteristics. It was clearly seen that the Model I airfoil had the highest C_L/C_D value at $AoA=8^\circ$. As mentioned earlier, except for the $AoA=8^\circ$, the corrugated B airfoil and the Model II airfoil displayed similar characteristics at other AoA values. While rounding the second peak of the wing did not contribute to aerodynamic performance, rounding the first peak positively influenced flow characteristics.

By looking at the flow patterns around the airfoils revealed that the lowest angle of attack, $AoA=0^\circ$, the flow separated from the first airfoil peak. Furthermore, a trapped vortex became visible in the valley of the Model I airfoil. The recirculation zone in both the corrugated B airfoil and Model II airfoil extended up to the first peak. At $AoA=8^\circ$ the flow started to separate from the leading edge due to the relatively

sharp corners. Separated flows were observed to be trapped within the valley located between the sharp corrugations and the upstream region of the hump, which resulted in the formation of recirculating vortices. After recirculation in the saddle region, the flow was reattached in the hump region, but the trailing edge separation became more pronounced. In the valley section of both the corrugated B airfoil and the Model I airfoil, trapped vortices were apparent. At $AoA=10^\circ$, the trailing edge vortices merged with the saddle vortex and extended to the first peak in all three airfoils. At $AoA=20^\circ$, the flow became fully separated, and the flow pattern was consistent across all airfoils. In addition, the vortices were trapped at the bottom of the airfoil and were not completely dissipated.

5. REFERENCES

- [1]-Sunada, S., Sakaguchi, A., & Kawachi, K. (1997). Airfoil Section Characteristics at a Low Reynolds Number. *Journal of Fluids Engineering*, 119(1), 129-135.
- [2]-Levy, D. E., & Seifert, A. (2010). Parameter study of simplified dragonfly airfoil geometry at Reynolds number of 6000. *Journal of theoretical biology*, 266(4), 691-702.
- [3]- Lissaman, P. B. S. (1983). Low-Reynolds-number airfoils. *Annual review of fluid mechanics*, 15(1), 223-239.
- [4]- Shyy, W., Lian, Y., Tang, J., Viieru, D., & Liu, H. (2008). *Aerodynamics of low Reynolds number flyers*.
- [5]- Pelletier, A., & Mueller, T. J. (2000). Low Reynolds number aerodynamics of low-aspect-ratio, thin/flat/cambered-plate wings. *Journal of aircraft*, 37(5), 825-832.
- [3]- Genç, M. S., Açikel, H. H., Demir, H., Özden, M., Çağdaş, M., & Isabekov, I. (2016). Effect of tip vortices on membrane vibration of flexible wings with different aspect ratios.
- [6]- Genç, M. S., Özden, M., Açikel, H. H., Demir, H., & Isabekov, I. (2016). Unsteady flow over flexible wings at different low Reynolds numbers. In *EPJ Web of Conferences* (Vol. 114, p. 02030). EDP Sciences.
- [7]- Demir, H., & Genç, M. S. (2017). An experimental investigation of laminar separation bubble formation on flexible membrane wing. *European Journal of Mechanics-B/Fluids*, 65, 326-338.
- [8]- Demir, H. (2018). *Investigation of Unsteady Aerodynamics of Flexible Wings at Low Reynolds Numbers* (Doctoral dissertation, PhD. Thesis. Turkey: Erciyes University).
- [9]- Genç, M. S., Demir, H., Özden, M., & Bodur, T. M. (2021). Experimental analysis of fluid-structure interaction in flexible wings at low Reynolds number flows. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 93(6), 1060-1075.
- [10]- Ilie, M., & Sullivan, G. (2023). Bio-inspired, low-Reynolds number, aerodynamics of flapping airfoils in tandem; computational studies using LES. In *AIAA SCITECH 2023 Forum* (p. 1026).
- [11]- Aydın, N., Caliskan, M. E., Sabirli, M. U., & Karagoz, I. (2023). An experimental study of the aerodynamic performance of a maple wing model at low Reynolds numbers. *Mechanics Research Communications*, 130, 104104.
- [12]- Gao, H., Hu, H., & Wang, Z. J. (2008, January). Computational study of unsteady flows around dragonfly and smooth airfoils at low Reynolds numbers. In *46th AIAA aerospace sciences meeting and exhibit* (p. 385).
- [13] Murphy, J., & Hu, H. (2009, January). An experimental investigation on a bio-inspired corrugated airfoil. In *47th AIAA aerospace sciences meeting including the new horizons forum and aerospace exposition* (p. 1087).
- [14] Murphy, J. T., & Hu, H. (2010). An experimental study of a bio-inspired corrugated airfoil for micro air vehicle applications. *Experiments in fluids*, 49, 531-546.

- [15] Hord, K., & Liang, Y. (2012). Numerical investigation of the aerodynamic and structural characteristics of a corrugated airfoil. *Journal of Aircraft*, 49(3), 749-757.
- [16] New, T. H., Chan, Y. X., Hoang, M. C., & Koh, G. C. Aerodynamic flow separation control using bio-inspired corrugated wings. Singapore Aerospace Technology and Engineering Conference 2012
- [17] New, T. H., Chan, Y. X., Koh, G. C., Hoang, M. C., & Shi, S. (2014). Effects of corrugated aerofoil surface features on flow-separation control. *AIAA journal*, 52(1), 206-211.
- [18] Ren, H., Wang, X., Li, X., & Chen, Y. (2013). Effects of dragonfly wing structure on the dynamic performances. *Journal of Bionic Engineering*, 10(1), 28-38.
- [19] Sridhar, V., & Dwivedi, Y. K. (2017, December). Effect of peak shape in bio inspired corrugated wing. In *International conference on advances in thermal systems, materials and design engineering (ATSMDE2017)*.
- [20]- Biradar, A., Chandraker, A., Madan, R., Sanyal, S., & Bhowmick, S. (2020). Effect of Attack Angle on Lift and Drag of a Bio-Inspired Corrugated Aerofoil. In *Innovative Product Design and Intelligent Manufacturing Systems: Select Proceedings of ICIPDIMS 2019* (pp. 261-268). Springer Singapore.2
- [21] Shabbir, Z., Shah, H. R., Mansoor, A., Ahmed, A., & Tayyab, S. M. (2020). Effects of Varying Peak Shape on Aerodynamic Performance of a Corrugated Airfoil. In *AIAA Scitech 2020 Forum* (p. 2220).

PROCUREMENT FOR SUSTAINABLE COMPETITIVE ADVANTAGES IN PAKISTAN

Masaud Ahmad¹

¹MS Student, Industrial Engineering Department

¹University of Engineering and Technology Peshawar Pakistan.

Dr Rehman Akhtar²

²Associate Professor, Industrial Engineering Department,

²University of Engineering and Technology Peshawar Pakistan.

ABSTRACT

The importance of purchasing in supply chain management has grown and continues to grow year after year. Procurement sector is frequently at the forefront of contemporary reform initiatives for long-term competitive advantage. This study aims to delve into the critical factors influencing efficiency and competency in Pakistan's procurement sector, with an emphasis on economic considerations and long-term value creation. The study thoroughly reviewed the literature on procurement reform, focusing on its key determinants in the context of Pakistan. The research identified four major drivers necessary for instilling economy and transparency in procurement management: the use of E-Procurement, the implementation of sustainable procurement practices, the fight against corruption, and the critical selection of best suppliers. The study investigated the potential of these factors in procurement-related activities and identified the primary organizational barriers impeding their widespread adoption in Pakistan. The research concluded by recommending additional research in the specified domain. Data were collected from procurement professionals using a self-structured questionnaire. Several analytical methods, including descriptive statistics and ranking, were used to thoroughly investigate data set complexities. The data analysis and key findings highlight the significance of digital maturity, balancing the triple bottom line in sustainable procurement and optimizing supplier selection processes. Furthermore, the study capitalizing on the synergy between E-procurement and other critical determinants. The findings are expected to be useful for procurement management practitioners in Pakistan, contributing to the efficient use of public funds through improved public procurement processes. The investigation provides valuable insights into the fundamental elements that may influence the effectiveness of public procurement procedures. Certain limitations in the research have been identified, which can be mitigated by using alternative methodologies and mechanism.

Key Words: Electronic Procurement, Technological Immaturity, Sustainable Procurement, Triple Bottom Line.

INTRODUCTION

The role of sourcing and procuring within supply chain management has garnered increasing attention, particularly as governments worldwide allocate a substantial portion, i.e. estimated 15% of the global GDP, to procurement [1]. Procurement logistics, spanning from the purchasing of goods to the shipment of materials to the receiving warehouse, constitutes a crucial process chain. Over the past two decades, procurement has not only advanced but also has emerged as a significant means of value addition in diverse economies. This transformation is a response to the evolving demands of the 21st century, characterized by escalating complexity, perplexity, instability, volatility and intensified global competition. A country's procurement system should not only alleviate the strain on its budget but also strategically aim to achieve optimal value for money while fostering opportunities for increased investment. Various important factors exist which can bring economy and transparency to procurement process [2]. Recognizing the evolving nature and dynamics of procurement, nations worldwide have introduced innovative approaches and methodologies to it. These initiatives are designed not only to

adapt to the changing landscape but also to leverage procurement as a tool for sustainable competitive advantage. Unfortunately, several developing nations including Pakistan, are facing challenges in advancing the reform process within this critical sector. The present methods of procurement in Pakistan follows an informal, conventional and impetuous processes, resulting in the adoption of procurement systems without any purpose driven considerations. The absence of such systematic approach contributes to significant financial losses. Pakistan is estimated to lose over a trillion rupees in public procurement. In Pakistan, while new technologies have swiftly gained recognition in the broader spectrum of supply chain management, their integration into the procurement function has been somewhat limited. Given the fiscal constraints and the economic situation of the country, there is a compelling need to establish a cost-efficient procurement system. Consequently, it is imperative to conduct research on the existing traditional procurement practices and explore avenues for enhancement to yield beneficial outcomes for stakeholders and the general public. Organizations are urged to adopt procurement methods that offer increased reliability, efficiency and cost-effectiveness compared to traditional approaches. Through an extensive literature review, key factors contributing to sustainable competitive advantage in the procurement sector have been identified. Notably, E-Procurement emerges as a prominent factor, widely adopted globally with the increasing use of IT across various fields. New technologies are being used in procurement in various forms [3]. However, in the context of Pakistan, the effective and efficient implementation of E-Procurement is yet to be realized. Additionally, other factors such as sustainable procurement practices, ensuring transparency, combating corruption, and redefining criteria for selecting the best suppliers are crucial for the reform of this pivotal sector. Given the scarcity of funds, it is essential to invest judiciously and then the savings obtained from implementing these factors in procurement sector can be redirected to other underserved sectors, such as health and education. In short, achieving sustainable competitive advantage in procurement depends entirely on how it is strategically managed and controlled.

AIM OF THE RESEARCH

The main objective of the research is to identify and explore critical factors, which may help in utilizing procurement for sustainable competitive advantage in Pakistan.

RESEARCH OBJECTIVES

In order to achieve the aim of research, the research objectives are described as follow;

- I. Investigating major issues that affect procurement practices in Pakistan.
- II. To explore the barriers and risks associated with effective implementation of E-Procurement in Pakistan.
- III. Identifying key drivers and determinants of sustainable procurement implementation in Pakistan.
- IV. To investigate the risk of corruption in various stages of procurement cycle.
- V. To investigate the ways to build institutional based trust among participants of procurement process.
- VI. Identifying criteria and sub criteria adopted for selection of best supplier in context of Pakistan, and their influence and significance on overall performance.

RESEARCH SIGNIFICANCE / RATIONALE FOR THE STUDY

Purchasing existing at each and every activity of the economy. Procurement related factors e.g. bidding process, Contract Mechanism, Project Delivery system etc are usually rated as crucial factors for sustainable development of any state. Procurement practices has major impact on any project success or failure [4]. Funds normally are scarce and it must be invested with an intention and care. Evidence suggest that procurement reform improve spending efficiency by 1% of GDP. New emerging technologies are embodied in a simple term called "Industry 4.0. Procurement 4.0 represents the most recent advancements. There is dire need of including such emerging soft technologies and means in procurement process. International community has been shifted from hard to soft procurement and it is becoming more and more prevalent having profound impact on all facets of business, including supply

chain efficiency [5]. The work will add significantly to existing body of knowledge in domain of project procurement in Pakistan by investigating problems related to it and then how to tackle these problems using emerging trends and technologies. Consequently, it may assist in improving overall procurement management practices in Pakistan. The ultimate goal of the work is to better inform the decision making process while contributing to existing body of knowledge. It cannot only benefit in relation to reduction of costs involved in purchasing; but will also help in reduction of redundancies, expenses, irregularities and ensuring transparency.

RESEARCH METHODOLOGY

The methodology used in this study was exploratory type, which helped in exploring key factors and determinants necessary for sustainable competitive advantage in procurement sector of Pakistan. The research employed both qualitative and quantitative techniques for investigating both types of factors. Recognizing the significance of area, the study encompasses organizations from both the public and private sectors to ensure a comprehensive investigation.

RESEARCH FRAMEWORK

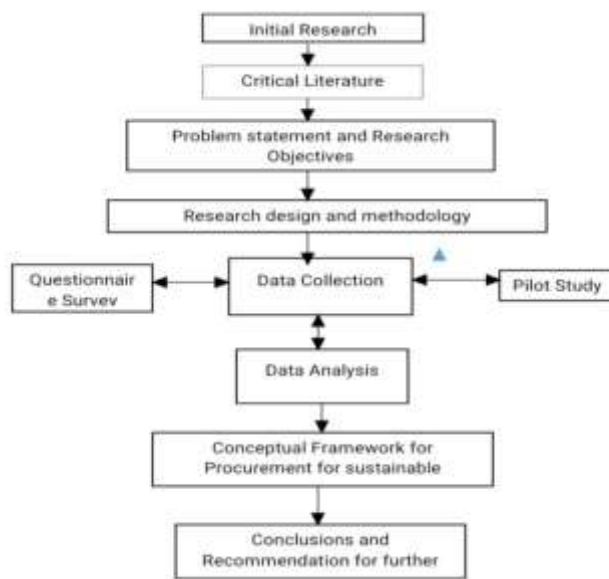


Fig 1. Research Design Flow Chart

DATA COLLECTION MECHANISM

The data for the research was collected using self-administered-questionnaire as research instrument. A questionnaire is a prompt affordable and efficient way to get bulk of information from an extensive array of people. A questionnaire was adapted and employed using google form.

QUESTIONNAIRE DESIGNING AND PILOT STUDY

Before creating the questionnaire, a pilot study was undertaken, utilized insights from a literature review focused on Pakistan. A comprehensive self-administered questionnaire was framed to obtain an opinion of the respondents. Content of questionnaire was based on pilot study. This was necessary in order to ensure face and content validity. There were five key sections in questionnaire. All sections of it were aligned with the research objectives and incorporated diverse question types including, restricted, unrestricted, ranking, bench marking, and binary questions.

DATA ANALYSIS

To get into the holistic details of the data set, a wide range of approaches to analysis were used. Using the power of descriptive statistical analysis, a thorough synopsis of the major traits and patterns found in the data set is given. Additionally, the Ranking Method is used to evaluate the effectiveness or significance of particular elements within a data set, illuminating their importance to the analysis. This

multifaceted approach reveals and presents a comprehensive picture of the data, enabling wise decision-making and important insights for the goals of the research.

DATA ANALYSIS: STATISTICAL METHODS

Descriptive Metrics: Arithmetic Average, Variability, and Deviation Measurements

Statistical Mean methods were employed to analyze the data pertaining to rating questions that participants rated (**Very Low, Low, Moderate, High, and Very High**). **Table 1** of the descriptive statistics provides a detailed presentation of the descriptive interpretation of these questions. Standard error and statistical mean are typically included in descriptive statistics. But here is no need for standard error calculations due to the census-style data collection rather than a random sampling. Additionally, the table displays the standard deviation and variance for each question to determine the consistency and dependability of the data. The comparatively low variances in the data suggest that there isn't much dispersal in the information. It is as a result of the data set's low level of variability.

Table 1. Descriptive Statistics

Variables Mean on 5 Points Likert Scale 1: Very Low/ Very High 2: Low/ High 3: Moderate 4: High/ Low 5: Very High/ Very Low	Statistical Mean	Variance	Standard Deviation
General Procurement Literacy level regarding procurement practices in Pakistan.	1.64	0.273	0.522
<u>Electronic Procurement</u>			
i. Institutional familiarity with Electronic Procurement	1.92	0.209	0.457
ii. Risks Entailed in Digital Procurement Integration	2.07	0.352	0.593
iii. Privacy and unauthorized access challenges associated with Electronic Procurement	1.92	0.209	0.457
<u>Sustainable Procurement</u>			
i. Assessing organizational adoption of sustainable procurement practices	1.85	0.408	0.638
ii. Organizational Resources appropriation to adoption of sustainable procurement.	2.142	0.862	0.928
vii. Institutional familiarity with sustainable procurement practices	2.00	0.357	0.597

Factors Ranking Method: Comparative Importance Assessment

This method was employed for Closed-Ended / Restricted Questions for which several predetermined responses were given. It helps to ascertain how each factor is regarded as important by the participants. The element garnered the highest percentage rate allocated the foremost rank, succeeded by afterward rankings, unveiling the comparative prevalence of distinct factors. In instances when factors have equal percentage rates, content analysis is employed, leveraging natural language processing. Through it such factors of equal rank then ordered on the basis of response thoroughness, pertinence, harmony with top-ordered answers, and congruence with other key procurement determinants in the context of Pakistan. This ensures that the order of responses is determined by the quality of the respondent's content as well as its widespread adoption.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Table 2. Ranking Questions Analysis

Questions	Response Types	Response Rate/% of Responses	Ranking
Part A: E-Procurement			
Which modes of Electronic Procurement are prevalent in your organization?	Electronic Auctioning	23.1%	2nd
	Electronic Tender Management	30.8%	Ist
	Digital Cataloging	15.4%	3rd
	Digital Billing	15.4%	3rd
What constitutes a primary obstacle to the successful adoption of Digital Procurement in Pakistan?	Technology Novice	46.2%	Ist
	Operational Complexities	15.4%	3rd
	Conventional Approaches Challenge	30.8%	2nd
In Pakistan's case, what may be the main concerns connected to electronic procurement?	Security Concerns in Cyberspace	46.2%	Ist
	Substantial Costs of Deployment	30.8%	2nd
	Over reliance on Technological Systems	15.4%	3rd
Which of the following is deemed a more favorable impact of E-procurement within your organization?	Enhanced Cost-effectiveness	30.8%	Ist
	Streamlining the Entire Procedure	30.8%	2nd
	Fostering Openness and Transparency	23.1%	3rd
In what ways has E-procurement enhanced the management of suppliers and the cultivation of relationships?	Strengthened Interaction and Cooperation with Suppliers	69.2%	Ist
	Augmented Visibility into Supplier Operations and Performance	23.1%	2nd
Part B: Sustainable Procurement (Eco Friendly / Green Procurement)			
What obstacles did your company face when	Conventional Approaches Challenge	46.2%	Ist

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

implementing environmentally friendly purchasing practices?	Inadequate understanding and environmentally friendly purchasing.	38.5%	2nd
	Restricted access to sustainable vendors and goods	7.7%	3rd
What are your thoughts on the potential advantages of integrating e-procurement with sustainable procurement in Pakistan?	Positive Ecological Impacts	38%	Ist
	Cost efficiencies from streamlined processes	30%	2nd
	Improved diversity among vendors	23%	3rd
Part C : Maintaining Transparency and Tackling Corruption			
Which stage of the process of procuring most likely to involve corruption?	Phase of Contracting	38.5 %	2nd
	Phase of Bid Assessment	46.2%	Ist
What are a few common fraudulent activities that might exist in the procurement industry of Pakistan?	Payoffs	15.4%	4th
	Grease Money	15.4%	3rd
	Financial misappropriation	15.4%	2nd
	Bid Collusion	15.4%	ist
What are the contributing factors to the lack of organizational confidence in the country's procurement sector?	Lack of Openness / Opacity	38.5%	Ist
	Feeble application of anti-corruption safeguards	23.1 %	3rd
	Insufficient Oversight	23.1 %	2nd
What steps, in your view, can the government or any other appropriate bodies take to rebuild public confidence in the procurement industry?	Undertaking impartial assessments	38.5%	Ist
	Improving openness via consistent reporting	15.4%	3rd
	Offering transparent details on procurement procedures	23.1%	2nd

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

Part D: Stream lining Supplier Selection Process			
Which price consideration is given a greater weight in your company when choosing the most suitable the vendor?	Replenishment Costs	30.8%	2nd
	Design Expenses	30.8%	3rd
	Transportation Charges	38.5 %	1st
How do you assess a supplier's capability to handle the amount of orders and satisfy your company's needs?	Human Resources Personnel	23.1%	2nd
	Manufacturing Volume	15.4%	3rd
	Historical Performance	53.8%	1st
How does your company handle the risks involved in choosing a Pakistani supplier when taking geographical uncertainties into account?	Socioeconomic Assessment	46.2%	1st
	Supplier Portfolio Expansion	23.1%	3rd
	Risk Mitigation Strategies	30.8%	2nd

Examining Dichotomous (Yes/ No) Survey Responses

Additionally, the binary data with two distinct answers is gathered through questionnaires. "Yes" and "No" answers to such questions are equally distributed. The percentage and frequency distribution techniques are used for analyzing this type of data.

Table 3. Dichotomous Data Analysis

Questions	Yes	No	Category	Theme
Does any organizational obstacle exist to E procurement adoption?	59.8%	30.2%	Resistance to E procurement	E Procurement

Have you experienced incidents of corruption in your career?	61.5%	39.5%	Susceptibility to corruption in procurement	Building a Culture of Transparency
Do you think that electronic procurement systems, could help reduce corruption?	76.9%	23.1%	Leveraging E-Procurement to Combat Corruption.	-do-

CONCEPTUAL FRAMEWORK: KEY RESULTS AND DISCUSSIONS

A wide range of important conclusions and crucial insights have been drawn from the study, each providing a distinct viewpoint on the changing landscape and intricacies of procurement for a long-term competitive edge in Pakistan. In addition to enhancing knowledge about procurement in Pakistan, these findings offer businesses, stakeholders and policymaker’s practical suggestions for navigating this challenging and intricate landscape.

1. Investigating Essential Findings and Insights Regarding the Implementation of E-Procurement

An important goal of the study was to investigate e-procurement. There are various elements that influence E-procurement practices in Pakistan [6]. The study identified substantial variations in the adoption of Electronic-Procurement various versions across organizations, with Electronic Tendering being the most prevalent, followed by electronic auctioning. This demonstrates how the implementation of electronic procurement techniques in Pakistan is an ongoing endeavor that may change over time. It is not possible to practice or apply all of its facets simultaneously. Among impediments, significant hindrances include technological infancy, constituting 46% of responses, and resistance from conventional procurement methods, with a rate of 30.8%. These are intricately connected, as technological immaturity impedes the shift from entrenched traditional practices, posing challenges in adopting Electronic Procurement. Both obstacles expose Electronic Procurement to substantial security risks and cyber threats, and security concerns ranked as primary concerns in E-Procurement management. Above-average apprehensions surround digital procurement risks with a mean of 2.01, and general security issues register a mean of 1.92. Technological constraints expose organizations to potential data intrusion and the leaking of confidential information to competitors, showing down its adoption and diffusion rate. This technological Infancy also results in elevated implementation costs, ranking as the second-highest concern. Mitigating such security breaches requires investments in a robust security infrastructure, further may increasing its implementation costs.

Research Recommendation: Enhancing Digital Competence and Maturity in the Procurement Sector, a Journey towards Digital Excellence

Constructing such Competence for technological maturity development should entails preparedness for electronic procurement integration, mitigating risks and apprehensions, pinpointing technological disparities and emphasizing strategies for digital overhauling. This initiative may contribute to elevate the collective organizational understanding of electronic procurement, currently measured at an average of 1.92. This endeavor can contribute to sustained cost efficiency and streamlining processes over the long haul. Also it may help in negatives associated with it [7]. Both are the key advantages of electronic procurement, with the rate of response of 30.8% for each. Furthermore, the enduring framework of digital competence can also help in preventing abrupt technological disruptions by aligning E-Procurement seamlessly with established traditional procurement methodologies.

2. Analyzing In-Depth Key Insights: The Present State of Sustainable Procurement Practices in Pakistan.

Investigating Pakistan's situation with regard to sustainable procurement was another major goal of the study. The survey found its average implementation rate of mean 1.84. In a similar vein, the average mean of the responses concerning the appropriation of organizational resource to it and taking it into account during the decision-making process falls between 1.8 and 2.00 respectively. Remarkably, respondents prioritized financial aspects (53.5%), adherence to regulatory mandates (38.5%) and consumer insistence on green products over objectives of corporate responsibility (15%) or other human concerns when deciding on implementation of sustainable procurement. This underscores a greater focus on the materialistic aspects of sustainable procurement and a diminished emphasis on its ecological and social considerations. This imbalance could impede its long-term implementation since effective sustainable procurement management requires a harmonious integration of its triple bottom line social, economic, and environmental aspects.

Research Recommendation: Achieving Equilibrium in the Triple Bottom Line of Sustainable Procurement.

Every facet of sustainable procurement demands effective attention and management, with no aspect sacrificed for the sake of another. The equilibrium requirement may differ based on an organization's corporate field, goals, and specific particular conditions. Additionally, to take into account all three of these factors when evaluating a good or service's whole life cycle and evaluating key performance indicators (KPIs). Also it is necessary to consider all the factors that may influence its effective implementation [8].

3. Key Findings on Corruption Risk Assessment in Procurement Sector

Out of the surveyed participants, 62.8% acknowledged encountered corruption during their professional journey. A significant portion (46.2%) pointed to a higher likelihood of corruption occurring during the phase of bid assessment, followed by the phase of Contracting. Both these two stages are intricately connected. Also, the survey findings indicate diverse forms of prevalent corrupt activities within Pakistan's procurement sector. Each specific practice garnered an equal response rate of 15.4%, underscoring the need for a multifaceted strategy to address and mitigate it.

Research Recommendation: Fostering Transparency, Advancing Open Bidding for Improved Accountability

A significant 80% of participants expressed a preference for transparent bidding, consistent reporting of transparent information and conducting impartial assessments as essential measures to regaining confidence and combat corruption. Likewise, the bid assessments and contract awarding are identified as high-risk phases of corruption because of more chances of information concealment. Furthermore, the implementation of a transparent bidding process has the potential to reduce political interference, identified as a significant challenge by 61.5% of respondents in the fight against corruption.

4. Key Findings on Suppliers Selection process in Pakistani procurement landscape

Supplier selection process involves a multidimensional process, demanding the assessment of multiple criteria [9]. Survey data indicates that the most emphasized factor in supplier evaluation is supplier's technological competence, garnering a response rate of 30.1%. Subsequently, both vendor profile and financial considerations hold equal significance. Subcategories associated with costs, such as replenishment costs, design expenses and transportation costs, exhibit nearly identical response rates ranging from 30% to 35%. Likewise, a substantial portion of participants demonstrates a proactive stance in assuring supplier quality, primarily through the adoption of Total Quality Management and an assessment of historical performance. These two criteria have emerged as the most pivotal supporting factors in the course of vendor selection.

Research Recommendation: Adopting Case-Based Reasoning to Overhaul Traditional Supplier Selection Approaches

A significant segment of survey participants underscored the importance of upholding transparency in the selection of suppliers through mandatory information disclosure (39%) and disclose details

regarding raw materials acquisition (30.8%). These aspects are minimally adhered to in conventional supplier selection processes. This emphasizes the necessity of replacing outdated techniques with cutting-edge ones, like the case-based reasoning approach. It differs from conventional procedures where choices are made using guidelines, to-do lists, or professional judgment. It is founded on the following ideas: adaptability, data-driven decision-making, knowledge recycling, and a continuously changing vendor terrain. The approach imitate human thinking abilities, combine with data mining to select best among suppliers [10]. Additionally, it can reduce risks by evaluating socioeconomic assessment, keeping backup plans and suppliers portfolio expansion, all of which have response rates in supplier's risks management of 46%, 30.8%, and 23.1%, respectively.

5. Navigating Procurement Literacy: Uncovering Insights into Knowledge Levels across Industries

The overall understanding of general procurement and its emerging trends such as electronic procurement and sustainable procurement is rated at an intermediate level, with mean scores of 1.64, 1.92, and 2.00 correspondingly. In turn, this can markedly impact the effective execution of these practices. This is because organizations may not grasp adequately the potentials, hazards, advantages linked to them. A high degree of organizational understanding is necessary for the successful and timely application of any novel idea or tendency. The degree of opposition from conventional procedures is exacerbated by such lack of optimal understanding.

Research Recommendation: Bolstering the Procurement Landscape through Bridging Gaps in Knowledge

It is imperative that vendors, staff, authorities, and community groups actively participate in bridging such knowledge gaps. Also it is necessary to receive ongoing training and education so they can exchange standards of excellence in procurement. This approach may enables organizations to foster a supportive procurement ecosystem, consequently enhancing its resilience.

6. Elevating Procurement Excellence: Integrating E-Procurement with Modern Practices

E-Procurement is an innovative phenomenon, and the advantages linked to it can be harnessed in conjunction with other cutting edge procurement patterns. This versatile strategy has the potential to enhance effectiveness of procurement practices and guarantee efficiency in overall supply chain operations.

(i) Optimizing Supplier Selection through Integration of Electronic Procurement

Within the survey, 93% of participants highlighted the supportive function of electronic procurement in enhancing supplier coordination and fostering relationships. This is attributed to the fact that E-Procurement augments accessibility and promptness between both the supplier and the receiver. Furthermore, it can address reliance on a limited number of suppliers by leveraging the digital availability of multiple suppliers. This approach ensures cost-effectiveness by reducing ordering expenses and mitigating unpredictability. Likewise, aligning both aspects guarantees the integration of the supply chain through consolidated information dissemination. Various factors exist that can influence E Procurement technologies applications in supplier selection [11].

ii) Driving Eco-Friendly Practices: The Role of E-Procurement in Sustainable Procurement

A noteworthy correlation between e-procurement and the environmental dimension (Green supply) of sustainable procurement exist [12]. The majority of survey participants stressed the synchronization of E-Procurement with sustainable procurement practices. Of these, 38.5% highlighted the potential of harmonizing both to mitigate environmental impacts, while 30.8% endorsed its contribution to bolstering supplier's assortment. E Procurement can contribute to raising awareness about environment friendly procurement by advocating for ecological products and practices through digital platforms such as electronic cataloging, electronic tendering and electronic reporting. Additionally, it has the potential to minimize waste generation by decreasing reliance on paper-based processes. According to 31.8% of survey participants, E-Procurement can guarantee cost effectiveness by lowering overhead costs and human error. Additionally, it might guarantee traceability and openness, enabling businesses to track the provenance of their products and make sure they adhere to ecological regulations. Organizations that

place a high priority on sustainable procurement may find that electronic procurement enables them to enter markets with more stringent sustainability regulations.

(iii) The Anti-Corruption Impact: Transparent E-Procurement Systems at the forefront

The top-ranked measure, identified by 38.5% of respondents, for combating corruption is the implementation of E-Procurement practices. E-Procurement serves as a potent tool in addressing corruption within the procurement sector, offering a transparent platform where all procurement activities—such as bid submissions, assessments, and contract granting—are electronically recorded and processed. This diminishes the likelihood of corruption since every action is documented and subject to audit. Likewise, E-Procurement has the capability to optimize and mechanize all procedures, reducing the need for manual intervention and lowering the risk of alterations. Additionally, it guarantees uniform evaluation criteria and authorized access control. Especially in developing countries like Pakistan, E-Procurement plays a more vital role in anti-corruption measures [13].

7. Transparency as the Bedrock: Influencing Key Factors in the Procurement Landscape of Pakistan

One of the main conclusions of this study on procurement as a long-lasting competitive edge is that transparency in the procurement process is essential. Procurement transparency is all about making entire procurement procedures and processes visible, intelligible, and readily available to all pertinent parties—including vendors, the general public, officials, and regulatory bodies. Transparency is deemed as a primal requirement for the mainstreaming of E-Procurement, as highlighted by 23.1% of survey participants. Almost every aspect of electronic procurement is in line with dissemination of data, increasing visibility and easy access. Likewise, transparency has the potential to bolster an organization's societal reputation, encompassing the social dimension of sustainability. In addition, it facilitates organizations' compliance with sustainable development objectives. Besides, corruption is discouraged by transparency; when procurement processes are completely open and readily accessible to the public, fewer people are inclined to participate in corrupt practices.

CONCLUSION

In general, procurement procedures and practices significantly influence the successful outcomes of any project. Undoubtedly, there is a growing momentum in reforming the global procurement sector to align with the evolving nature of procurement functions. This study delves into enhancing the efficiency of Pakistan's procurement system by addressing its inherent weaknesses. The research is distinctive in exploring sensitive and crucial areas for procuring agencies, particularly the government. It underscores the pivotal role of advancing digital maturity within the procurement sector to enhance productivity and flexibility. The study emphasizes the importance of maintaining balance in the triple bottom line of sustainable procurement, ensuring economic, environmental, and social aspects are aligned. Additionally, it highlights the necessity of overhauling supplier selection processes to redesign them with evolving business necessities. Furthermore, the imperative role of transparency in managing procurement processes is underscored as vital for fostering credibility and confidence. Similarly, the research highlights the potential synergies between E-procurement and other critical factors, presenting a chance for a more comprehensive and effective approach to procurement management. These collective insights illuminate pathways toward enhanced procurement practices. While the key findings of this study may not serve as a universal solution for all issues in the procurement sector, they unveil a diverse array of promising opportunities. The research holds various implications for both procurement professionals and policymakers. The overarching aim of this work is to enhance the decision-making process while contributing to the existing domain of knowledge. Exploring new technologies like blockchain and artificial intelligence and understanding their impact on procurement management could be a focus of future research in this field. It's important to acknowledge potential limitations in the study, which can be addressed through alternative methodologies and mechanisms.

REFERENCES

[1] "Pakistan Public Procurement Regime". Available Online at: <https://pide.org.pk/pdf/pideresearch/kb-024-pakistans-public-procurement-regime.pdf> (Accessed Date 27.April.2023)

- [2] Ali, A., Audi, m., Nisar, s., & Senturk, i. (2021). Determinants of public procurement efficiency: A comprehensive study of public procurement rules of Punjab, Pakistan. 826.
- [3] Rejeb, a., Süle, e., & g keogh, j. (2018). Exploring new technologies in procurement.
- [4] Noor, m. A., Khalfan, m. M., & Maqsood, t. (2013). The role of procurement practices in effective implementation of infrastructure projects in Pakistan. *International journal of managing projects in business*, 6(4), 802-826
- [5] Waithaka, r. K., & Kimani, j. G. (2021). Effect of e-procurement practices on supply chain performance. *Global journal of purchasing and procurement management*, 1(1), 32-42.
- [06] Aqeel, A., & Asim, m. (2019). Factors influencing e-procurement practice in pakistan. *Business management and strategy*, 10(2), 1-26.
- [07] Croom, s. R., & brandon-jones, a. (2005). Key issues in e-procurement: Procurement implementation and operation in the public sector. *Journal of public procurement*, 5(3), 367-387.
- [08] Nadeem, s., Mohamad, m. H., Abdullah, n., & Halim, n. A. (2017). Driving indicators for implementation of sustainable procurement behavior and practices. *European academic research*, 4(11), 9792-9820.
- [9] Mwikali, r., & kavale, s. (2012). Factors affecting the selection of optimal suppliers in procurement management. *International journal of humanities and social science*, 2(14), 189-193.
- [10] Zhao, K., & Yu, X. (2011). A case based reasoning approach on supplier selection in petroleum enterprises. *Expert Systems with Applications*, 38(6), 6839-6847.
- [11] Kamarulzaman, N. H., & Mohamed, Z. A. (2013). Application of e-procurement technologies for selecting suppliers of agro-based SMEs in Malaysia. *International Journal of Economics and Management*.
- [12] Walker, h., & Brammer, s. (2012). The relationship between sustainable procurement and e-procurement in the public sector. *International journal of production economics*, 140(1), 256-268.
- [13] Neupane, A., Soar, J., & Vaidya, K. (2012). Evaluating the anti-corruption capabilities of public e-procurement in a developing country. *The Electronic Journal of Information Systems in Developing Countries*, 55(1), 1-17.

SPECTROSCOPIC TRACE ELEMENT ANALYSIS IN BIOLOGICAL SAMPLES

Dr. Dilara ÜLGER ÖZBEK

Sivas Cumhuriyet University, Advanced Technology Research and Application Centre

ORCID ID: 0000-0002-6834-020X

ÖZET

Eser elementler vücudumuzda önemli işlevleri olan inorganik bileşenlerdir. Seviyeleri canlı vücudundaki çeşitli hastalıkların teşhis ve tedavisinin yanı sıra toksisite ve maruz kalma gibi durumların tespiti için de önemlidir. Bu tür iz elementler canlıların kan, doku, idrar, saç, tırnak, organ gibi biyolojik materyallerinde kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Bazen rutin analizlerde dahi düşük miktardaki kan örneklerinde bu elementlerin düzeyleri hızlı bir şekilde belirlenebilmektedir. Biyolojik numunelerin elementel tayini oldukça zahmetli bir süreç olduğundan numunenin toplanması, hazırlanması ve doğru yöntem ve cihazla ölçülmesi doğruluk açısından büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla çalışmamızda biyolojik örneklerde eser element analizini mümkün kılan cihaz ve yöntemler hakkında genel bilgi vermeyi amaçladık.

Anahtar Kelimeler: Eser elementler, Biyolojik örnekler, Spektroskopik cihazlar, ICP-MS

ABSTRACT

Trace elements are inorganic components that have important functions in our body. Their levels are important for the diagnosis and treatment of various diseases in the living body, as well as detection of conditions such as toxicity and exposure. Such trace elements can be easily detected in biological materials of living things such as blood, tissue, urine, hair, nails, organs and masses. Sometimes, even in routine analyses, the levels of these elements are quickly determined in low amounts of blood samples. Since elemental determination of biological samples is a very laborious process, sample collection, preparation and measurement with the correct method and instrument are of great importance in terms of accuracy. For this purpose, in our study, we aimed to provide general information about the instruments and methods that enable trace element analysis in biological samples.

Key Words: Trace elements, Biological samples, Spectroscopic instruments, ICP-MS

1. INTRODUCTION

Macro and micro elements, which are basic inorganic compounds, have an important place in the execution of many biochemical processes in living organisms (Fraustro da Silva & Williams, 2001). Many studies are carried out to evaluate many diseases and health conditions and to investigate the roles and toxic effects of macro and micro elements in living things. It consists of blood, tissue, hair, teeth, nails, urine and a wide variety of body fluids. Great difficulties are encountered when analyzing biological samples due to matrix interference, contamination risks, and low analyte and sample amounts (Tunç, 2006). For this reason, in order to determine macro and trace elements in biological samples and to obtain accurate information, it is mandatory to use definitive pre-treatments and methods (Ivanenko, Ganev, Solovyev, & Moskvina, 2011).

There are a wide variety of spectroscopic devices that perform macro-micro element analysis in biological samples with different techniques, selectivity and sensitivity. These spectroscopic devices include atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), X-ray fluorescence analysis (XFA or XRF), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is used. Rarely, stripping voltammetry (SVA) and neutron activation analysis (NAA) are used (Ivanenko

et al., 2011). Due to the low analyte concentration of biological samples, using the most sensitive of these devices will help to reach the most accurate result.

2. MACRO-MICRO (TRACE) ELEMENTS

Micronutrients are essential nutrients that the body needs in trace amounts daily to function properly. These nutrients consist of four main classes: minerals, vitamins and organic acids. Minerals are divided into two main groups: macro and micro elements (Siddiqui, Bawazeer, & Scaria Joy, 2014).

Seven essential macro elements account for 60-80% of the body's inorganic components. Macro elements include chloride, calcium, phosphorus, magnesium, sodium, potassium and sulfur. Macro elements are inorganic components that are needed in excess of 100 mg per day. Microelements (Trace) elements, as defined by IUPAC, are elements with an average concentration of less than approximately 100 parts per million atoms, or less than 100 mg/kg (McNaught & Wilkinson, 1997).

I. Essential Trace elements: Copper, zinc, iron, manganese, iodine, chromium, selenium, molybdenum, cobalt, fluorine.

II. Semi-essential trace elements: Barium, vanadium, cadmium, nickel.

III. Non-essential trace elements: Lead, boron, aluminium, mercury, silver, bismuth (Satyanarayana, 2013).

Figure-1: A summary of the properties of macro elements (Satyanarayana, 2013).

<i>Element</i>	<i>Major functions</i>	<i>Deficiency disease/symptoms</i>	<i>Recommended dietary allowance</i>	<i>Major sources</i>
Calcium	Constituent of bones and teeth; muscle contraction, nerve transmission	Rickets; osteomalacia, osteoporosis	0.8–1.0 g/d	Milk and milk products, leafy vegetables, beans
Phosphorus	Constituent of bones and teeth; in the formation of high energy phosphates, nucleic acids, nucleotide coenzymes.	Rickets, osteomalacia	0.8–1.0 g/d	Milk, cereals, leafy vegetables
Magnesium	Constituent of bones and teeth; cofactor for enzymes e.g. kinases.	Neuromuscular weakness, irritation	300–350 mg/d	Cereals, vegetables, fruits, milk
Sodium	Chief cation of extracellular fluids; acid-base balance, osmotic pressure; nerve and muscle function	Almost unknown on normal diet	5–10 g/d	Table salt, salt added foods
Potassium	Chief cation of intracellular fluids; acid-base balance; osmotic pressure; muscle function	Muscular weakness, mental confusion	3–4 g/d	Fruits, nuts, vegetables
Chlorine	Regulation of acid-base balance; formation of HCl	Almost unknown on normal diet	5–10 g/d	Table salt
Sulfur	Constituent of sulfur containing amino acids, certain vitamins (thiamine, biotin) and other compounds (heparin, chondroitin sulfate).	Almost unknown	—	Sulfur containing amino acids

Figure-2: A summary of the properties of trace elements(Satyanarayana, 2013).

<i>Element</i>	<i>Major functions</i>	<i>Deficiency disease/symptoms</i>	<i>Recommended dietary allowance</i>	<i>Major sources</i>
Iron	Constituent of heme e.g. hemoglobin, myoglobin, cytochromes; involved in O ₂ transport and biological oxidation.	Hypochromic, microcytic anemia	10–15 mg/d	Organ meats (liver, heart), leafy vegetables, iron cookware
Copper	Constituent of enzymes e.g. cytochrome C oxidase, catalase, tyrosinase; in iron transport.	Anemia, Menke s disease	2–3 mg/d	Organ meats cereals, leafy vegetables
Iodine	Constituent of thyroxine and triiodothyronine	Cretinism, goiter, myxedema	150–200 µg/d	Iodized salt, sea foods
Manganese	Cofactor for enzymes e.g. arginase, pyruvate carboxylase; glycoprotein synthesis.	Almost unknown	2–9 mg/d	Cereals, leafy vegetables
Zinc	Cofactor for enzymes e.g. alcohol dehydrogenase, carbonic anhydrase, lactate dehydrogenase.	Growth retardation, poor wound healing, hypogonadism	10–15 mg/d	Meat, fish, milk
Mol bdenum	Constituent of enzymes e.g. xanthine oxidase	Almost unknown	75–250 µg/d	Vegetables
Cobalt	Constituent of vitamin B ₁₂ , required for the formation of erythrocytes	Pernicious anemia (as in vitamin B ₁₂ deficiency)	5–8 µg/d	Foods of animal origin
Fluorine	Helps in the proper formation of bones and teeth	Dental caries, osteoporosis	2–4 mg/d	Drinking water
Selenium	Involved in antioxidant function along with vitamin E; constituent of glutathione peroxidase and selenocysteine	Muscular degeneration, cardiomyopathy	50–200 µg/d	Organ meats, sea foods
Chromium	Promotes insulin function (as glucose tolerance factor)	Impaired glucose tolerance	10–100 µg/d	Brewer s yeast, meat, whole grains

3. BIOLOGICAL SAMPLES

Materials collected from living things such as humans, animals, plants, fungi, bacteria and model organisms are called biological samples. These materials; It includes body fluids, tissues, cells and many other components. Researchers need certain types of biological samples to perform their studies and advance medicine. Elemental analysis of biological samples is quite laborious. Due to the low volume and analyte content of biological samples, the collection and preparation of samples for analysis is of great importance in order to obtain reliable results from elemental analyses (Bertram, 1992).

4. ANALYTICAL TECHNIQUES FOR TRACE ELEMENT ANALYSIS

Many elements occur at low levels of concentration in various matrices, and many of these elements were previously undetectable by analytical techniques. Levels of trace elements are very important in various fields of science, industry, medicine and technology. Very low concentrations of elements can

be as important to organisms as dangerous doses; or their accumulation may cause serious health problems. Therefore, it is important to make accurate measurements even at low rates of these elements. The shared use of highly sensitive instruments requires control of contamination and verification of the accuracy of determinations. With increased analytical sensitivity, pollution and other problems have also increased. Therefore, correct precautions must be taken to determine trace elements at ppb level and below. Errors during trace and ultra-trace element analysis can result from improper sampling, storage, sample preparation, and finally the analysis itself. Therefore, the accuracy of analytical measurements should always be checked (Bulska & Rusczyńska, 2017).

Today, there are many analytical methods that allow trace and ultra-trace analysis of elemental content. For trace elements at the ppm level, the most commonly used technique is atomic absorption spectrometry (AAS) with flame atomization. Few techniques have the analytical sensitivity required for ultra-trace elements at ppb levels and below (Bulska & Rusczyńska, 2017).

Determination of trace elements and impurities with complex matrices necessarily requires detailed sample preparation before instrumental analysis. Most of the samples in which the levels of essential and toxic elements need to be determined belong to food, environmental, clinical and biological samples (Taylor et al., 2014). Routinely, trace element determination is performed by inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS), and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). However, many samples (biological, clinical, environmental, etc.) contain complex matrix components and high amounts of soluble solids and large amounts of inorganic components (i.e. salts of Ca, K, Na, Mg, chlorides, phosphates, sulfates) (Maria das Graças et al., 2006).

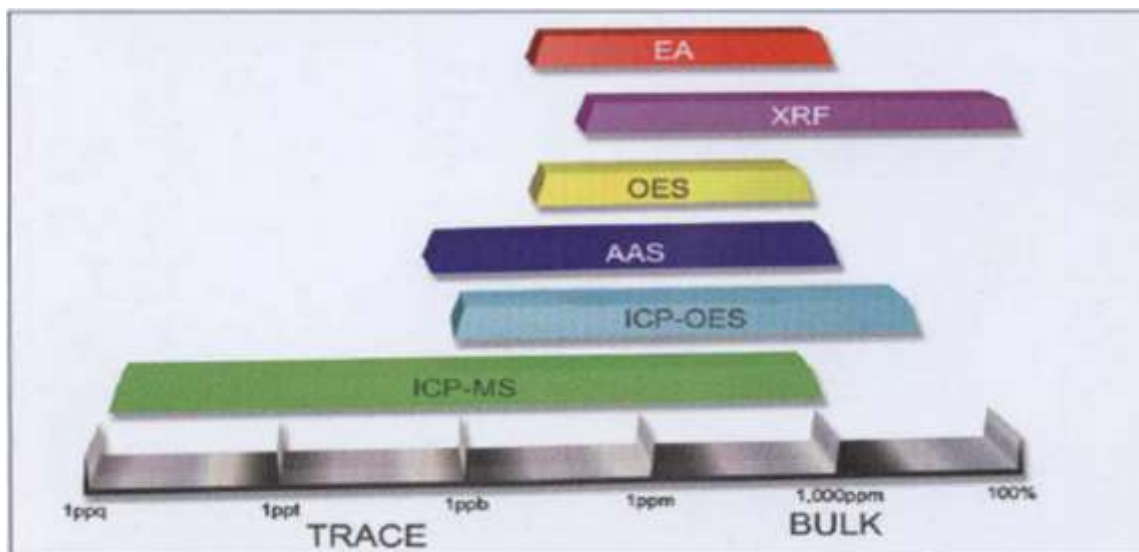
Direct analysis of such samples presents difficulties in terms of sample introduction, non-spectral and spectral interference in measurements with AAS methods, ICP-OES or ICP-MS, preventing accurate measurement results (Kingston & Jassie, 1988).

4.1. Spectroscopic Techniques

4.1.1. Atomic absorption spectrometry

Atomic absorption spectrometry (AAS) is one of the most widely used analytical methods (Welz, Becker-Ross, Florek, & Heitmann, 2005). It may be used in three types of atomization processes: flame atomic absorption spectrometry (FAAS), electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETAAS) (Leopold, Philippe, Wörle, & Schaumann, 2016), and chemical vapor generation atomic absorption spectrometry (CVG-AAS) (Pohl, Jamroz, Welna, Szymczycha-Madeja, & Greda, 2014). However, the optimum approach is governed by the chemical nature of the analyte and its concentration in the sample, as well as the sample's chemical composition and physical condition. In contrast to liquid samples, direct detection of analytes in solid samples using atomic absorption spectrometry needs specialized apparatus (Mketo, Nomngongo, & Ngila, 2016). FAAS is the simplest and most extensively used technique, although its sensitivity is the lowest of all. ETAAS is also very useful since it enables for the direct examination of solid materials and has a better sensitivity than FAAS. However, valid results need efficient optimization of the temperature program and selection of the chemical modifier (Welz et al., 2005; Welz, Vale, Pereira, Castilho, & Dessuy, 2014). Despite all of these benefits and uses, AAS's fundamental drawback in the past was that it was not a multi-element approach. AAS can detect concentrations between 1 ppb and 1000 ppm. It was not possible to create simultaneous or sequential techniques. Furthermore, the internal standardization approach, which is frequently advocated for matrix interference corrections, could not be applied (Clavijo, Avivar, Suárez, & Cerdà, 2015).

Figure-3: Measurement range of instrument



(ppq: parts per quadrillion, ppt: parts per trillion, ppb: parts per billion, ppm: parts per million. ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, AAS: Atomic Absorption Spectrometry, OES: Optical Emission Spectrometer, XRF: X-ray Fluorescence EA: Elemental Analysis.)

4.1.2. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer

Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES), has a wide range of applications for determining trace elements with high sensitivity. This is owing to the extremely high temperatures (up to 8,000 K) of plasma employed for analyte atomization in a sample. Even ICP-OES has detection limits comparable to FAAS; it can recognize many elements at once and has a considerably broader dynamic range. An ICP-OES, on the other hand, suffers from several interferences and is significantly costlier than AAS methods. With a broad analytical range; the fundamental benefit of the ICP-OES technology is its high sensitivity, with detection limits ranging from parts per million (ppm) to parts per billion (ppb) (Neubauer & Thompson, 2011). Not to be overlooked is the detection limit, which renders this approach unsuitable for direct investigation of extremely low element levels. As a result, similar to the FAAS analysis described above, an effective preconcentration step is necessary prior to detection with ICP-OES. Various aspects impacting the preconcentration process, such as sample volume, eluent concentration, sample and eluent flow rates, and technique accuracy, must always be tuned and explored in this situation (Nomngongo, Ngila, Msagati, & Moodley, 2013).

4.1.3. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer

ICP-MS is commonly employed in routine multi elemental determination at the trace and ultra trace levels in liquid samples with varying matrix compositions. The application of separation and enrichment procedures for analytes enhances detection limits from ppb to ppq. Wide dynamic range ICP-MS is extensively employed in clinical and biological, dietary, environmental, geological, industrial analysis, and a variety of other jobs due to its superior sensitivity, low detection limits, isotope determination capability, and small sample volume (Garcia-Otero et al., 2015). A huge number of items can be assigned concurrently and fast. A single magnification can take as many readings as your enlargement (for example, 1-5), depending on the gadget design. A huge number of samples can be saved and evaluated fast thanks to the auto control unit. It combines with inert gases and prevents interference in order to eliminate interfering species (Zoorob, McKiernan, & Caruso, 1998). Aside from the expensive costs, the ICP-MS approach offers several benefits, including sensitivity, a very low detection limit, throughput, multielemental analysis, and isotopic information, despite the fact that it suffers from atomic and molecular isobaric and multielemental interferences (Wojciechowski, Krata, & Bulska, 2008). An internal standard, standard addition technique, sample introduction system selection, or simple dilution of the sample are routinely utilized to overcome various physical interferences (Bocca et al., 2004).

4.1.4. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer

Because of the laser ablation (LA) application, direct solid sampling is feasible with an ICP-MS system. This method is based on surface ablation of sample material using a focused laser beam. The sample is initially isolated from its surroundings in a dedicated ablation cell. The material is subsequently removed, and the resulting dry aerosol is injected into the plasma via a gas stream, allowing surface or depth investigation of the materials being investigated (Wagner & Jędral, 2011). LA ICP-MS is not widely used for quantitative analysis, owing mostly to fractionation effects and a continuous scarcity of appropriate reference materials for a wide variety of samples (Diwakar, Gonzalez, Harilal, Russo, & Hassanein, 2014). LA ICP-MS has been utilized to generate pictures of element distribution in a wide range of materials, most notably clinical and biological samples. LA ICP-MS prevents both wet sample breakdown and the danger of contamination during sample preparation. In reality, it requires little or no sample preparation and has a high sample throughput with low spectrum interferences. LA has a high spatial resolution of 10 to 100 m for nanosecond lasers and less than 1 m for femtosecond lasers, with very low sample uptake of picograms. The study of a single cell or particle with fascinating applications in life and material science is a hard problem for LA ICP-MS in future applications (Becker, Matusch, & Wu, 2014).

5. DISCUSSION

Trace element analysis of biological samples is quite difficult and complex. In this respect, each of the devices examined among spectroscopic methods has its own advantages and disadvantages. From this perspective, ICP instruments are seen as the most efficient devices that can analyze many elements simultaneously, quickly and at low concentrations. When comparing MS and OES devices, ICP-OES typically has higher detection limits than ICP-MS; It varies from parts per million to parts per billion. ICP-MS offers lower detection limits, typically in the parts per trillion range, making it more sensitive for trace element analysis. ICP-OES covers a broad range of elements, including metals and non-metals. It offers moderate resolution, allowing the measurement of multiple elements simultaneously. ICP-MS has a wider elemental range, including both major and trace elements. It provides excellent resolution, enabling the measurement of isotope ratios and the determination of isotopes. ICP-OES generally has higher sample throughput due to its faster analysis time. It can analyze multiple samples per hour. ICP-MS has a lower sample throughput compared to ICP-OES because the analysis time for each sample is longer due to the additional steps involved in ionization and mass separation. ICP-OES is more susceptible to matrix effects and interferences due to spectral overlap. Techniques like background correction and standard addition may be used to mitigate these effects. ICP-MS is less prone to matrix effects, but it can still experience isobaric interferences. Collision/reaction cell or high-resolution mass spectrometry can be employed to minimize these interferences. ICP-OES instruments are generally less expensive compared to ICP-MS systems. They have lower operational costs and require fewer consumables. ICP-MS instruments are more expensive, both in terms of initial purchase and ongoing maintenance. They require specialized consumables and gases, increasing the operational costs. ICP-OES is suitable for routine analysis of elements at higher concentrations in various industries, such as environmental monitoring, pharmaceuticals, and food testing. ICP-MS is ideal for trace elemental analysis and isotopic ratio determination in fields like environmental analysis, geochemistry, nuclear science, and forensics (Tyler & Jobin Yvon, 1995).

6. CONCLUSION

Trace element analysis of biological samples is quite difficult and complex. Among the spectroscopic methods, each of the devices examined has its own advantages and disadvantages. In conclusion, the comparison between ICP-OES and ICP-MS reveals significant differences in terms of principles, detection limits, sensitivity, elemental range, resolution, sample throughput, interference management, and cost considerations. ICP-OES excels in the rapid analysis of elements at higher concentrations, making it suitable for routine analysis in various industries. On the other hand, ICP-MS offers superior sensitivity, lower detection limits, and excellent resolution, making it ideal for trace elemental analysis and isotopic ratio determination. The choice between ICP-OES and ICP-MS ultimately depends on the specific requirements of the analytical task at hand.

ICP-MS devices are the most advantageous and efficient among these devices for biological samples in order to reach lower concentrations, measure at ppb-ppq level and eliminate interferences through inert gas. By harnessing the power of these advanced analytical techniques, researchers can unlock new insights into the elemental composition of diverse samples, driving innovation and progress across numerous industries.

7. REFERENCES

Becker, J. S., Matusch, A., & Wu, B. (2014). Bioimaging mass spectrometry of trace elements—recent advance and applications of LA-ICP-MS: a review. *Analytica Chimica Acta*, 835, 1-18.

Bertram, H. P. (1992). Spurenelemente: Analytik, Okotoxikologische und Medizinisch. . *Klinische Bedeutung, Muenchen*.

Bocca, B., Alimonti, A., Petrucci, F., Violante, N., Sancesario, G., Forte, G., & Senofonte, O. (2004). Quantification of trace elements by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(4), 559-566.

Bulska, E., & Rusczyńska, A. (2017). Analytical techniques for trace element determination. *Physical Sciences Reviews*, 2(5), 20178002.

Clavijo, S., Avivar, J., Suárez, R., & Cerdà, V. (2015). Analytical strategies for coupling separation and flow-injection techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 67, 26-33.

Diwakar, P. K., Gonzalez, J. J., Harilal, S. S., Russo, R. E., & Hassanein, A. (2014). Ultrafast laser ablation ICP-MS: role of spot size, laser fluence, and repetition rate in signal intensity and elemental fractionation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(2), 339-346.

Fraustro da Silva, J., & Williams, R. (2001). The biological chemistry of the elements Oxford University Press. *New York, USA*.

Garcia-Otero, N., Barciela-Alonso, M. C., Dominguez-Gonzalez, R., Herbello-Hermelo, P., Moreda-Pineiro, A., & Bermejo-Barrera, P. (2015). Evaluation of offgel electrophoresis, electrothermal atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy for trace metal analysis in marine plankton protein. *Microchemical Journal*, 119, 51-57.

Ivanenko, N., Ganeev, A., Solovyev, N., & Moskvina, L. (2011). Determination of trace elements in biological fluids. *Journal of analytical chemistry*, 66, 784-799.

Kingston, H. M., & Jassie, L. B. (1988). Introduction to microwave sample preparation: theory and practice. (*No Title*).

Leopold, K., Philippe, A., Wörle, K., & Schaumann, G. E. (2016). Analytical strategies to the determination of metal-containing nanoparticles in environmental waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 84, 107-120.

Maria das Graças, A. K., de Andrade, J. B., de Jesus, D. S., Lemos, V. A., Bandeira, M. L., dos Santos, W. N., . . . Ferreira, S. L. (2006). Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. *Talanta*, 69(1), 16-24.

McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations. (*No Title*).

Mketo, N., Nomngongo, P. N., & Ngila, J. C. (2016). An overview on analytical methods for quantitative determination of multi-element in coal samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 107-116.

Neubauer, K., & Thompson, L. (2011). Close enough: the value of semiquantitative analysis.

Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., Msagati, T. A., & Moodley, B. (2013). Preconcentration of trace multi-elements in water samples using Dowex 50W-x8 and Chelex-100 resins prior to their determination using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 66, 83-88.

Pohl, P., Jamroz, P., Welna, M., Szymczycha-Madeja, A., & Greda, K. (2014). Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 59, 144-155.

Satyanarayana, U. (2013). *Biochemistry*: Elsevier Health Sciences.

Siddiqui, K., Bawazeer, N., & Scaria Joy, S. (2014). Variation in macro and trace elements in progression of type 2 diabetes. *The scientific world journal*, 2014.

Taylor, A., Day, M. P., Hill, S., Marshall, J., Patriarca, M., & White, M. (2014). Atomic spectrometry update: Review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3), 386-426.

Tunç, M. (2006). Biyolojik sıvılarda bazı eser elementlerin tayini ve metot geliştirme.

Tyler, G., & Jobin Yvon, S. (1995). ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. *ICP Optical Emission Spectroscopy Technical Note*, 5.

Wagner, B., & Jędral, W. (2011). Open ablation cell for LA-ICP-MS investigations of historic objects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(10), 2058-2063.

Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., & Heitmann, U. (2005). *High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry*: John Wiley & Sons.

Welz, B., Vale, M. G. R., Pereira, É. R., Castilho, I. N., & Dessuy, M. B. (2014). Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects-a critical review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 799-821.

Wojciechowski, M., Krata, A., & Bulska, E. (2008). Determination of mercury isotopic profile by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. *Chem. Anal.(Warsaw)*, 53, 797-808.

Zoorob, G. K., McKiernan, J. W., & Caruso, J. A. (1998). ICP-MS for elemental speciation studies. *Microchimica Acta*, 128, 145-168.

**BİTKİSEL BAZLI GIDA KATKI MADDELERİNİN GIDALARDA KULLANIMI
USE OF PLANT-BASED FOOD ADDITIVES IN FOODS**

Nazife Yılmaz

*1Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü,
Erzincan, Türkiye*

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3000-7874>

ÖZET

Artan küresel nüfusun gıda taleplerini karşılamak için uygun fiyatlı, bol miktarda, besin açısından dengeli ve sürdürülebilir gıda kaynaklarına olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Gıda katkı maddelerinin kullanılması mevcut koşullarda yaygın ve neredeyse zorunludur ancak tüketici bilinç düzeyinin giderek artması, organik gıdaya duyulan artan ilgi, sağlıklı beslenme yaklaşımları endüstriyel anlamda doğal gıda katkı maddelerinin kullanım alanını artırmıştır. Bunu yanı sıra hayvansal protein üretiminin olumsuz çevresel etkileri, artan vejetaryenlik ve veganizm eğilimleri ve gıdada kullanılabilir böceklerin tüketiciler tarafından yeterince kabul görmemesi, hayvansal üretimin pahalı ve emek yoğun olması bitkisel protein ve protein katkılarına olan yönelimi artırmaktadır. Bitkilerden elde edilen doğal gıda katkı maddelerinin gıda endüstrisinde kullanılması sürdürülebilir gıda üretimi ve tüketimi için büyük bir katkı sağlamaktadır. Sentetik gıda katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında bitki bazlı gıda katkı maddeleri; doğal, sağlık, çevre koruma, güvenilirlik ve atıkların değerlendirilmesi gibi avantajları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu alternatif katkı maddelerinin kullanımının ana nedenleri sürdürülebilirliğin yanı sıra vejetaryen veya vegan beslenmenin yaygınlaşması ve laktoz intoleransı veya hayvansa proteini alerjisi gibi sağlık sorunları olan bireylere alternatif çözümler sunabilmektir. Tüm bunların yanı sıra bitkisel gıda takviyeleri, yenilebilir kaplama malzemeleri, kabartıcı, renk verici, gıda stabilizatörleri, biyoaktif peptitler (BAP'ler), hidrojeller, yapıştırıcılar gibi yenmeyen işlevler olarak kullanım alanlarına sahiptir. Bitki proteinleri mükemmel tekno-fonksiyonel özellikleri ile (mercimek proteini, bezelye proteini, nohut proteini, bakla proteini ve soya proteini konsantreleri) emülgatör ve stabilizatör olarak işlev görmeye çok uygun adaylardır bunların yanı sıra bu proteinler gıda sanayinde kalınlaştırma, jelleştirme, köpük oluşturma gibi birçok işlev özelliklerinden dolayı işlenmiş gıdalarda yaygın kullanım alanı bulabilirler.

Anahtar kelimeler: Gıda katkı maddeleri, bitkisel, sürdürülebilir, emülsiyon

ABSTRACT

There is an increasing need for affordable, abundant, nutritionally balanced and sustainable food sources to meet the food demands of a growing global population. The use of food additives is common and almost mandatory under current conditions, but increasing consumer awareness, increasing interest in organic food, and healthy nutrition approaches have increased the use of natural food additives in the industrial sense. In addition, the negative environmental effects of animal protein production, increasing tendencies towards vegetarianism and veganism, the insufficient acceptance of insects that can be used in food by consumers, the fact that animal production is expensive and labor intensive, and the tendency towards plant protein and protein additives is increasing. The use of natural food additives obtained from plants in the food industry makes a great contribution to sustainable food production and consumption. Plant-based food additives compared to synthetic food additives; It attracts great attention due to its advantages such as natural, health, environmental protection, reliability and waste utilization. The main reasons for the use of these alternative additives are sustainability, as well as the spread of vegetarian or vegan nutrition and the ability to offer alternative solutions to individuals with health problems such as lactose intolerance or animal protein allergy. In addition to all these, it has uses as inedible functions such as herbal food supplements, edible coating materials, leavening agent, colorant, food stabilizers, bioactive peptides (BAPs), hydrogels, adhesives. Plant proteins, with their excellent techno-functional

properties (lentil protein, pea protein, chickpea protein, broad bean protein and soy protein concentrates), are very suitable candidates to function as emulsifiers and stabilizers, as well as many other applications in the food industry such as thickening, gelling and foaming. Due to their functional properties, they can be widely used in processed foods.

Keywords: Food additives, herbal, sustainable, emulsion

1.GİRİŞ

Birçok gıda (kırmızı et, beyaz et, deniz ürünleri ve taze meyve sebzeler vb.) sınırlı raf ömrüne sahiptir ve patojen mikroorganizmaların neden olduğu gıda kaynaklı hastalıklarla doğrudan ilişkilidir. Son yıllarda gıdalarda bulunan mikroorganizmaları gelişimini önlemek için doğal antimikrobialer ve katkı maddelerinin bulunması için büyük çaba sarf edilmektedir. Bunun yanı sıra gıda endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan ısıl işlemler, tuzlama, asit ilavesi, kurutma ve kimyasal koruma gibi gıda koruma teknikleri daha az invazif yeni tekniklerle (yüksek basınç, darbeli elektrik alanı, darbeli ışık, salınımlı manyetik alan, ultrason ve UV tedavileri) değiştirilmeye çalışılmaktadır. Bunun nedeni, bazı tüketicilerin işlenmiş gıdalar yerine bilinçli olarak minimum düzeyde işlenmiş gıdaları tercih etmeleri ve genellikle daha az katkı maddesi içeren ve/veya doğal katkı maddeleri içerenleri tercih etmeleridir. Doğal olarak oluşan ve laboratuvar ortamında değiştirilmeden doğrudan biyolojik sistemlerden elde edilen maddeler doğal katkı maddeleri olarak kabul edilmektedir (Martínez-Graciá vd., 2015).

Gıda katkı maddeleri, gıda veya gıda işlemede lezzeti korumak veya gıdanın tadını, görünümünü veya diğer niteliklerini geliştirmek için kullanılan her türlü eser maddeyi ifade eder. Günümüzde yapay sentetik gıda katkı maddeleri yavaş yavaş doğal gıda katkı maddelerinin yerini almış ve gıda katkı maddelerinin kötüye kullanılması, aşırı katkı maddeleri ve hatta toksik katkı maddelerinin dahil olduğu gıda katkı maddeleri ile ilgili birçok sorun ortaya çıkmaktadır (Wu vd.,2022).

Bitki bazlı gıda katkı maddeleri, bitkilerden elde edilen ve gıda katkı maddesi olarak kullanılabilen bileşiklerdir. Bitki bazlı gıda katkı maddeleri, kimyasal sentetik gıda katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında nispeten güvenlidir, ancak belirli koşullar altında (dozaj, alerjik reaksiyon vs) güvensiz olabilmektedir (Zang vd., 2023). Otlar ve baharatların çoğunun mutfakta başlıca lezzet artırıcıları olduğu ve öncelikle lezzet ve aroma kaynağı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Gıda katkı maddesi olarak kullanılmalarının yanı sıra, çok çeşitli bitki ve baharatlar kanser de dahil olmak üzere bir çok hastalıkta tıbbi durumları önlemek veya tedavi etmek için kullanılmaktadır (Majdalawieh ve Fayyad, 2016).

Bitkisel bazlı gıda katkı maddelerinin kullanımı son zamanlarda giderek artmaktadır bunu birçok sebebi vardır. Bunların başlıcaları;

1. Meyve yan ürünlerinin gıda katkı maddeleri (antioksidanlar, antimikrobialer, renklendiriciler, tatlandırıcılar ve koyulaştırıcı maddeler) olarak gıda endüstrisinde potansiyel bir rolü vardır. Çeşitli bitki dokularından elde edilen doğal bir bileşik olan C vitamini, gıda endüstrisindeki potansiyel kullanıma en iyi örnektir. Bitki ve bitki özlerinin antimikrobiyal gücü yüzyıllardır bilinmektedir ve çoğunlukla doğal ilaç olarak kullanılmaktadır, ancak bu bileşiklerin gıda koruyucusu olarak kullanılmasına yönelik eğilimler günümüzde artmaktadır. Bununla birlikte bitkisel yan ürünler, gıda katkı maddeleri veya diyet takviyelerinde potansiyel kullanım için bir ham madde olarak ve endüstriyel kullanım için ekstrakte edilebilir polisakkaritlerin kaynağı olarak önemli bir kaynaktır (Gowe, 2015).

2. Tarımsal endüstriyel yan ürünlerin diyet lifleri (DL) açısından zengin olduğu iyi bilinmektedir. Yan ürünlerdeki DL, kayda değer miktarda renklendirici, antioksidan bileşik veya sağlık üzerinde olumlu etkileri olan diğer maddeleri içerirken, yağlı tohum küspeleri gibi bazı ürünlerden elde edilenler protein açısından zengindir Bitkisel atıklarından DL ile birlikte polifenollerle de elde edilmektedir. Elde edilen diğer bileşenler karotenoidler, fitoöstrojenler vb. gibi küçük biyoaktif bileşenlerdir. Doğal antioksidanların ve fonksiyonel bileşiklerin kaynağı olarak bitkisel atıklar yakın zamanda yoğun bir şekilde araştırılmış ve katma değerli yüksek ürünlerin hazırlanmasının yanı sıra atıkların değerlendirilmesi çevre kirliliğinin önlenmesi için iyi bir çözüm oluşturmaktadır (Llorach vd, 2002; Larrauri vd., 2007; Gowe, 2015).

3. Yeni kaliteli protein kaynaklarına yönelik artan endüstriyel talep, bitki proteinlerinin kullanıldığı çok sayıda araştırma yapılmasına yol açmıştır. Tarımsal endüstriyel yan ürünlerden kaynaklanan bitki proteinleri, özellikle de son araştırmaların ilgi odağıdır. İlginç bir şekilde, meyve ve sebze işleme endüstrilerinin, protein kaynağı olarak ticari öneme sahip olabilecek tohumların önemli miktarlarda katı atık ürettiği bilinmektedir. Küresel et ikamesi pazarı, soya bazlı, tahıl bazlı, sebze/bitki bazlı ve tek hücreli protein bazlı içerikleri içeren çeşitli bitki bazlı protein kaynaklarını kullanmaktadır (Gowe, 2015; Arora vd., 2023).

4. Son zamanlarda bitki bazlı diyetler popülerlik kazanmakta olup vejetaryen ve vegan beslenen bireylerin sayısı giderek artmaktadır. Vegan ve vejeteryan beslenen bireyler için bitki bazlı gıda katkı maddeleri üretimi önem kazanmaktadır (Arora vd., 2023).

5. Baklagil tohum ürünleri, özellikle nohut, mercimek ve soya fasulyesi gibi besinler düşük doymuş yağ içeriklerine sahiptir. Et ikamelerinde yaygın olarak kullanılan soya fasulyesi, yalnızca yüksek kaliteli proteinin (Soya proteini, 9 temel amino asidin tamamını sağlar), yanı sıra damar hastalıklarının etkilerini hafifletebilen oleik ve linoleik asit açısından da zengindir (Asif vd.,2013; Singh vd., 2008)

6. Aquafaba (AQ), bakliyat tohumunun suda kaynatılmasıyla üretilen kalın, yarı şeffaf bir sıvıdır. Bu yan ürün sıvısı genellikle pişmiş tohumdan ayrılır ve daha sonra atılır, pişen tohum tüketilir. AQ, köpük tutabilme, emülsifikasyon, jelleşme ve koyulaştırma özelliklerine sahip polisakkarit, protein ve küçük moleküller içeren bir çözüldür. Son çalışmalar, vegan mayonez, beze, köpük, çırpılmış krema yerine geçen ve pandispanya gibi farklı gıda tariflerinde vegan, gluten ve kolesterol içermeyen reolojik katkı maddesi olarak potansiyelini göstermiştir (He vd., 2021).

7. Yumurta alerjilerinin yaygınlığının artması bitki bazlı içerik karışımları yapmaya olan ilgiyi artırmaktadır. Yumurta ve diğer hayvansal içeriklerin bitkisel muadilleri ile yer değiştirilmesi vegan bireylere ve yumurta alerjisi olan kişilere önemli faydalar ve daha fazla yiyecek seçeneği sağlamaktadır. Gıda formülasyonlarına uyacak besin değeri açısından, yumurtaninkine benzer veya daha yüksek besin değerine sahip yumurta katkılarının sağlanması, sağlık bilincine sahip tüketicilerin ilgisini çekme açısından önemlidir (Boukid, ve Gagaoua, 2022).

8. Mevcut küresel gıda sistemlerimizin ve tüketim kalıplarımızın insan ve gezegen sağlığı açısından sürdürülemez olduğunu gösteren çok sayıda kanıt vardır. Gıda sistemi, küresel sera gazı emisyonlarını yaklaşık %21-37'sinden sorumludur. Sürdürülebilir diyetler yaygın biçimde teşvik edilmektedir. Araştırmalar İnsan sağlığına ve çevresel sürdürülebilirliğe ortak faydalar sağlayacak olan, tipik olarak bitki bazlı ve işlenmemiş gıdalardan yüksek, hayvan kaynaklı gıdalardan düşük diyetler ile hayvansal ürünlerin bitki bazlı gıda kaynaklarıyla değiştirilmesinin çevre üzerindeki etkileri önemli ölçüde azaltabileceğini göstermişti (Alae-Carew vd., 2022).

9. Meyvelerin koruyucu etkisi, karotenoidler, flavonoidler, izoflavonoidler ve fenolik asitler gibi besleyici olmayan bitki bileşikleri olan fitokimyasallardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Fitokimyasallarının lipid oksidasyonuna karşı, kanser hücresi çoğalmasını engelleme ve koruma gibi çok büyük fonksiyonel aktivitelere sahip olduğu bulunmuştur (AbuKhader vd., 2022).

Tüm bu sebepler bitki bazlı alternatif gıdalar ve gıda katkı maddelerine olan eğimi artırmıştır. Bitki bazlı katkıların yanı sıra bitkisel alternatif gıdalar, soya, bezelye, fındık, yulaf ve mikoproteinler gibi bitkisel proteinlerden yapılan, hayvan bazlı muadillerinin (yani et, süt ve diğer süt ürünleri) tadını ve dokusunu taklit edecek şekilde tasarlanmış ürünlerdir bu ürünlerde tüketiciler için alternatif gıda çeşitleri oluşturmaktadır (Alae-Carew vd., 2022). Bitkilerden elde edilen ekstraktların, sırasıyla antimikrobiyal ve antioksidan kapasiteleri, gıda bozulmasını önleme veya geciktirme ve ürün oksidasyonunu önleme gibi çeşitli biyoaktif özelliklerinden dolayı gıda katkı maddesi olarak potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Bitkilerin antioksidan yetenekleri ve anti-inflamatuar özellikleri nedeniyle tüketicilere sağlık açısından faydalar sunabilirler. Tüketicilerin temel beslenmenin ötesinde sağlığı geliştirici etkileri olan gıdalara yönelik artan talebi göz önüne alındığında, gıda endüstrisinde son yıllarda sentetik katkı maddeleri yerine bitki bazlı katkı maddelerinin kullanılması uygundur. Bu anlamda Ocimum basilicum L. (fesleğen), Melissa officinalis L. (limon), Lavandula stoechas (lavanta), Salvia officinalis L. (adaçayı), Mentha spicata L. (nane) ve Artemisia dracunculus L. (tarhun) yüzyıllardır

geleneksel tıp kullanımı ve diğer araştırmacılar tarafından ortaya konduğu gibi insan sağlığı üzerinde faydalı etkiler göstermiştir bitkilerdir (Silva vd., 2021).

2. BİTKİSEL KAYNAKLI KATKI MADDELERİ

2.1. Baharatlar ve Otlar

Bitkisel otlar ve baharatlar gıdaya lezzet vermelerinin yanı sıra vücudu serbest radikallerin neden olduğu oksidatif stres kaynaklı hasarlardan koruyan ve daha sonra kardiyovasküler hastalıklar, kanser, diyabet ve Alzheimer gibi oksidatif stresle ilişkili birçoğ hastalığı geciktirmek gibi güçlü biyolojik aktivitelere sahiptirler (Martínez-Graciá vd., 2015)

Baharatlar ve şıfalı bitkiler mikrobiyal bozulmaya karşı etkili aromatik ve uçucu bileşikler içerir. Bu bileşiklerin çoğu bitkilerin farklı kısımlarında, yani köklerde, kabuklarda ve çiçeklerde bulunur ve öncelikle bitki yırtıcılarının saldırılarına karşı bir savunma olarak üretilir. Ayrıca, bitkilerdeki doğal bileşikler sadece antimikrobiyal ve antioksidan görevi görmekle kalmaz, aynı zamanda renk ve lezzeti de arttırmaktadır. Bitki ekstraktlarının mikroorganizmalara karşı önleyici rolü sonuç olarak tüketicilerde gıda kaynaklı hastalık olasılığını azaltmaktadır. Güvenlikleri bazı endişelere yol açsa da bitkilerden elde edilen çoğu antimikrobiyalın GRAS olarak kabul edildiği belirtilmektedir (Batiha vd., 2021).

2.2. Esansiyel Yağlar

Uçucu yağlar, farklı konsantrasyonlarda bulunan 20-60 bileşenden oluşan karmaşık doğal karışımlardır. Bitki materyalinden (iekler, tomurcuklar, tohumlar, yapraklar, ince dallar, ağaç kabuğu, otlar, ağaç, meyveler ve kökler) elde edilen aromatik yağlı sıvılardır. Antibakteriyel özelliklerinin yanı sıra antitoksijenik, antiparazitik özellikler göstermektedirler (Bakkali vd, 2008 ; Burt, 2004). Esansiyel yağların antimikrobiyal etkisi, yapılarında bulunan bileşenlerin çok çeşitli olması nedeniyle çeşitli mekanizmalar ile ortaya çıkar (Batiha vd., 2021). Biberiye Uçucu yağ tıpta ve gıda aroması olarak, özellikle hayvansal yağlar (etler, soslar), çorbalar, soslar, bitkisel yağlar ve diğer gıda ürünleri içeren gıdalarda kullanılır. Kekik esansiyel yağları balgam söktürücü, antispazmodik, tonik, antiseptik, analjezik, antimikrobiyal, antifungal ve mikrop öldürücü özelliklere sahiptir (Martínez-Tomé vd., 2001)

2.3. Aqua Faba

Nohut ve diğer baklagiller genellikle kalın bir çözelti veya salamura içinde paketlenmiş konserve ürünler olarak satılmaktadır. Bu çözeltinin son zamanlarda kararlı köpükler ve emülsiyonlar ürettiği ve koyulaştırıcı görevi görebildiği gösterilmiştir. Son zamanlarda bu ürüne olan ilgi artmıştır ve giderek büyüyen bir topluluk tarafından aquafaba olarak adlandırılan bu ürünün yumurta ve süt proteininin yerine kullanılabileceği öne sürülmüştür (Shim vd., 2018). Bu amaçla baklagil pişirme sularının çeşitli proseslerde gıda hammaddesi olarak kullanılmak üzere geri dönüştürülmesi, gıda israfının azaltılması anlamına gelmektedir. Baklagillerdeki besin bileşenlerinin geri kazanımı vegan ve vejetaryen beslenmede de faydalıdır (Erem vd., 2023)

Aquafaba adı verilen bu sıvıyı vegan, gluten ve kolesterol içermeyen yumurtasız mayonez, beze, köpük, krem şanti, dondurma, emülsifiye soslar, kokteyller ve pek çok gıda ürününde reolojik katkı maddesi olarak kullanmak mümkündür (He vd., 2021)

2.4. Buğday Gluteni

Gluten, 'buğday unundan nişastanın izolasyonunun bir yan ürünü olarak hazırlanan yapışkan, visko-elastik proteinli malzeme olarak tanımlanabilir (Day vd., 2006). Gluteni oluşturan proteinler, buğday tanesindeki işlevlerine göre depolama proteinleridir. Ancak buğdayı benzersiz kılan ayırt edici özellik, depo proteininin visko-elastik özelliğidir. Tahıl öğütölüp suyla karıştırıldığında, 'sadece depolama proteini' olan şey, benzersiz reolojik özelliklere sahiptir. Bu protein gaz kabarcıklarını tutabilen bir hamur oluşturur ve bu hamur, buğday unundan beklediğimiz geniş ürün yelpazesine uygundur. Buğdayı tek başına ekmek, erişte, makarna, kurabiye, kek, hamur işleri ve diğer birçoğ gıda gibi çok çeşitli gıda ürünlerinin hazırlanmasına uygun hale getiren de bu özellikleridir. Buğday glüteninin benzersiz özellikleri göz önüne alındığında, gıda endüstrisi tarafından yoğun ilgi görmektedir (Shewry ve Halford 2002).

Soyanın aksine, buğdaydan glütenin ekstraksiyonu, çözünür ve dağılabilir bileşenlerin yalnızca suyla yıkanması ve çözünmeyen proteinin geride bırakılmasıyla yapılır. Bağlama ve hamur oluşturma kapasitesinin yanı sıra, buğday glüteninin istenen ek işlevsellikleri (viskozite, şişme, besin kalitesi gibi) de vardır. Karakteristik işlevselliği, hem bağlayıcı hem de yapılandırıcı madde olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Gluten, basit deformasyon ve uzayarak ince protein filmleri oluşturarak et benzeri hamuru lifli bir malzemeye dönüşebilmektedir. Glutenin işlevselliğini glutenin:gliadin oranına göre belirlenmektedir. Hidroliz yoluyla çözünürlük, köpürme ve emülsifiye etme nitelikleri gibi diğer özellikleri geliştirilebilir bu da glutenin uygulama alanını genişletir. Ancak mevcut eğilimler, çölyak hastalıklarıyla olan ilişkisi nedeniyle kullanım alanını kısıtlamaktadır (Kyriakopoulou ve Van der Goot, 2021).

2.5. Yağlı tohumlar (Kolza tohumu, ayçiçeği ve diğer)

Son yıllarda çeşitli yağlı tohumların gıda amaçlı kullanımı giderek artmaktadır. Bütün tohumlar, yağlar, yemek ve kek yan ürünleri değerli besin ve biyoaktif bileşen kaynaklarıdır. Yağlı tohumlarda kabaca en az %15 oranında yağ bulunmaktadır aynı zamanda değerli bir protein kaynağıdır (Kotecka-Majchrzak vd., 2020). Yağlar, esansiyel doymamış n-3 ve n-6 yağ asitleri, fitosteroller, tokoferoller ve fenolik bileşikler gibi çeşitli biyoaktif bileşiklerin yanı sıra biyoaktif proteinler ve peptidler açısından da zengindirler (Hidalgo ve Zamora, 2006). Bu nedenle lif, steroller, doymamış yağ asitleri, proteinler ve biyopeptitler açısından zengin yağlı tohumlar mükemmel fonksiyonel gıda bileşenleridir. Tüm dünyada 200'den fazla yağ bitkisi türü yetiştirilmektedir. Gıda üretiminde en önemlileri soya, kolza, ayçiçeği, hindistan cevizi, zeytin ve yer fıstığıdır. Daha az oranda keten, pamuk ve susam kullanılmaktadır. Son yıllarda chia, çuha çiçeği, kenevir, çörek otu, deve dikeni ve kabak gibi daha az popüler olan diğer yağlı tohumlar da önem kazanmıştır (Kotecka-Majchrzak vd., 2020).

Soya proteini izolatları ve konsantreleri sosis, burger ve et kası benzeri et analogları için en yaygın kullanılan bileşenlerdendir. Ayçiçeği proteinlerinin emülsiyonlar ve köpükler için ticari soya fasulyesi protein izolatları ve sığır serum albümini ile karşılaştırılabilir kadar iyi bir stabilizeye sahip olduğu bilinmektedir. Üç ana makromolekül sınıfını (proteinler, polisakkaritler ve yağ kütleleri) içeren ayçiçeğinden elde edilen hafif parçalanmış bileşenlerin tatmin edici emülsifikasyon performansı sergilediği belirtilmiştir (Kyriakopoulou ve Van der Goot, 2021).

Ayçiçeği proteinlerine benzer şekilde, esas olarak haçerin (11S globulin) ve napinden (1.7-2S albümin) oluşan kolza tohumu proteinleri, yüksek basınç veya ısı altında jelleşebilir ve dolayısıyla et benzeri dokuları destekleyebilir. Kolza tohumu proteinleri jelleşmenin yanı sıra iyi emülsifikasyon ve köpürme özellikleri sergiler bu da bunların sosis tipi et analoglarında uygulanmasını artırabilmektedir (He vd., 2018; Jia vd., 2021).

Sahte tahıllar kategorisine giren kinoa tohumları da protein kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Bütün tohumlar ve unlar gibi daha az rafine edilmiş kinoa içeriklerine, et ürünlerinde külçelerde et genişletici olarak, burgerlerde yağ ikame maddesi olarak ve nitrati azaltma aracı ve bağlayıcı olarak kullanımına rastlanmıştır. Araştırma, kinoa proteininin (11S globulin ve 2S albümin açısından zengin) nasıl davrandığını anlamaya odaklanmıştır. Yapılan çalışmalar kinoa proteininin sosis türü ürünler için bir içerik maddesi olarak ve bitkisel bazlı ürünler için bir bağlayıcı/koyulaştırıcı madde olarak kullanımının uygun olduğunu göstermektedir (Baioumy vd., 2018; Zambrano vd., 2019; Fernández-López vd., 2021).

2.6. Bitkisel Renklendiriciler

Renk katkı maddesi veya renklendirici, gıdaya, içeceğe veya farmasötikler de dahil olmak üzere gıda dışı uygulamalara eklenen renk veren herhangi bir boya, pigment veya diğer maddelerdir. Ayrıca renk katkı maddesi başka bir maddeyle reaksiyona girerek renk oluşumuna neden olan herhangi bir kimyasaldır. Renklendiriciler, üretim sırasında veya raf ömrü boyunca kaybolabilecek mevcut renkleri geliştirmek, hatta bunlara yenilerini kazandırmak için, yiyecekleri daha çekici ve iştah açıcı hale getirmek için ve renksiz gıda maddelerine renk vermek için kullanılır. Gıda renklendiricileri üç gruba ayrılabilir; doğal olarak sentezlenenleri ifade eden doğal gıda renklendiricileri; Doğaya özdeş renklendiriciler ve son olarak yapay/sentetik renklendiriciler (Amchova vd., 2015). Doğal gıda renklendiricisi olarak bitkiler son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Annatto, *Bixa orellana* L. bitkisinin tohumlarının perikarpından elde edilen doğal bir renklendirici maddedir. Turuncu sarı renklidir ve yağda çözünür. Ana renklendirici bileşen di-apo karotenoid, biksindir. E numarası E160b olan izin verilen bir doğal gıda renklendiricidir. Yağda çözünebilir annatto renginin başlıca kullanım alanları tereyağı, margarin, işlenmiş peynir, yoğurt, kremalar, tatlılar, fırınlanmış ürünler ve atıştırılabilir yiyecekler gibi süt ve yağ bazlı ürünlerdedir (Rao vd., 2005)

Gıdalarda renklendirici olarak kullanılan karotenoidler, oksidatif strese karşı koruma sağlayan antioksidan kapasitelerinden dolayı değerli bileşikler olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca immünomodülasyon ve antiinflamatuvar aktivite sergiledikleri, antimikrobiyal ve antiviral oldukları, ayrıca kardiyovasküler hastalıklar, diyabet ve bazı kanser türleri gibi dejeneratif hastalıkları önledikleri de belirlenmiştir (Cerón-García v., 2018). Karotenoidler sarıdan turuncu-kırmızı renkli pigmentlere kadar değişir. Bitkisel yağlarda, portakallı içeceklerde, margarinde, çeşitli emülsiyonlarda ve mikrokapsüllemiş boncuklarda gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Nigam ve Luke, 2016).

Antosiyaninler üzüm, kuş üzümü ve diğer meyve ve sebzelerin kırmızı/mavi renginden sorumludur ve potansiyel olarak doğal olarak oluşan en önemli antioksidanlardan biridir. Meyve ve sebzelerden fiziksel yollarla hazırlanan antosiyaninler (E163) renklendirici olarak kullanılmaktadır (Tennant ve Klingenberg, 2016).

Klorofiller, bitkilerdeki yeşil renkten sorumlu olan, doğal olarak oluşan bir grup pigmenttir. Bu pigment grubunun, anti-inflamatuvar, anti-kanser ve anti-obezite özellikleri de dahil olmak üzere yüksek antioksidan aktivitesi nedeniyle sağlık açısından çok sayıda faydası bulunmaktadır. Birçok gıda yan ürünü yüksek düzeyde klorofil içeriği içermektedir. Klorofiller, bitkilerde, alglerde ve siyanobakterilerde yaygın olarak bulunan, yeşil renkli, yağda çözünebilir amfifilik pigmentlerdir. Klorofiller bitkilerde klorofil a ve klorofil b olarak iki farklı yapıda bulunabilir. Klorofillerin farklı yapısal özellikleri renklerinde farklılıklara neden olur; klorofil a mavi-yeşil renk gösterirken klorofil b mavi-sarı renk gösterir. Klorofil a ve klorofil b bitkilerde 3:1 oranında bir arada bulunur. Hem klorofil a hem de klorofil b'den oluşan doğal klorofiller gıda katkı maddesi olarak onaylanmıştır (Ebrahimi vd., 2023).

Kurkumin *Curcuma longa* L. Bitkisinin kurutulmuş rizomlarından ekstrakte edilen zerdeçaldan saflaştırılan bir pigment olan kurkumin (E 100), yaygın olarak kullanılan bir diğer gıda renklendiricidir. Yiyeceklere turuncu renk verir ve hardalda, yoğurta, unlu mamullerde, süt endüstrisinde, dondurmalarda ve salata soslarında kullanılmaktadır (Carocho ve Ferreira, 2015).

2.7. Doğal Tatlandırıcılar

Tatlandırıcılar yüzyıllardır gıda maddelerini daha iştah açıcı ve tüketicilere çekici kılmak için kullanılmaktadır. Tatlandırıcılar ilk olarak şekerin diyeteye yüksek kalorili katkısı nedeniyle ortaya çıkmıştır. Bebeklerde ve çocuklarda oldukça yaygın kullanımı olan popülasyonda obeziteyi teşvik etmiş ve böylece 1800'lü yıllarda düşük kalorili bir tatlandırıcı olan sakarin ortaya çıkmıştır. Daha sonra, bu tatlandırıcının başarısıyla birlikte, en yaygın olanları siklamatlar, aspartam ve asesülfam K gibi diğerleri de onu takip etmiştir. Tatlandırıcılar zaman içerisinde diğer tehlikelerin yanı sıra kanserojenlik, fetüste malformasyonlar, karaciğer ve mesane toksisitesi gibi iddialarla yıllar boyunca skandalların ve tartışmaların hedefi olmuştur. Her ne kadar bu iddiaların birçoğu araştırılmış ve tatlandırıcılar güvenli kabul edilmiş olsa da, tüketiciler arasında belirli bir güvensizlik hala devam etmektedir (Carocho vd, 2017).

Doğal tatlandırıcılar, sentetik tatlandırıcılarla aynı amaca sahiptir; diyeteye daha az kaloriyle veya hiç kalori olmadan katkıda bulunurken tatlı bir tat vermeyi hedeflemektedirler. Bunlar arasında en yaygın olanları;

Eritritol (E 968) bazı meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan bir şeker alkolüdür (poliol), üzüm ve mantar gibi meyve ve sebzelerin yanı sıra soya sosu gibi fermente gıdalarda da doğal olarak bol miktarda bulunmaktadır. Tatlandırıcı olarak sakkarozun tatlılığının yaklaşık %60-80'ine sahiptir, ancak gıdalarda kullanılan miktarlarda diş çürümesine neden olmaz veya toksik veya kanserojen değildir. Eritritolün kullanıldığı başlıca gıda maddeleri fırınlanmış ürünler, kaplamalar, kremalar, fermente süt, çikolata, düşük kalorili içecekler, şekerleme, sakızlar ve diğer gıdalardır (Regnat vd., 2018).

Stevia, şeker ve yapay tatlandırıcılara doğal ve sağlıklı bir alternatiftir. Stevia çok yıllık bir çalıdır, asteraceae familyasına, stevia cinsine ve rebaudiana türüne aittir. Brezilya, Orta Amerika ve İsrail gibi yerlerde yaygın olarak yetiştirilmektedir ancak anavatanı Paraguay'dır. Yüzyıllardır bu bitkisel tatlandırıcı, yerel kültürlerde çeşitli bitkisel bazlı ilaç ve içeceklerin acı tadını gidermek için kullanılmıştır. Gıda endüstrisinde steviol glikozitler içecekler, süt ürünleri, dondurma, dondurulmuş tatlılar, şekerli şekerlemeler, nane, kurutulmuş deniz ürünleri ve soslarda kullanılmaktadır (Arora vd., 2010)

2.8. Kıvam Artırıcılar

Kıvam artırıcılar, sıvıların diğer özelliklerini önemli ölçüde değiştirmeden viskozitesini artırabilen maddelerdir. Bitkisel kıvam artırıcılar: bitki parçaları (pektin, selüloz), deniz yosunu ekstraktları (karragenan, agar ve aljinat), tohum unları (guar zımkı, keçiboynuzu zımkı, tara, ve Cassia tora) ve ağaç sızıntıları (arap zımkı, kitre, karaya) farklı kaynaklardan elde edilen ve geleneksel olarak gıda koyulaştırıcı madde olarak kullanılan hidrokolloidlerdir (Himashree vd., 2022)

Pektin, bitki bazlı doğal bir koyulaştırıcıdır ve ticari olarak portakal kabuklarından, elma çökeltilerinden ve pancar posasından üretilir. Dondurma, reçel, marmelat, şekerleme, bazı içecekler, peynir, salep, yoğurt gibi gıda ürünlerinde kıvam artırıcı ve emülgatör olarak kullanılır. Elma türevi pektin (E440), yağlı yiyeceklerle birlikte tüketildiğinde kilo alımını ve toplam kolesterol seviyesini azalttığı belirlenmiştir (Gultekin vd., 2020).

Aljinatlar hidrofilik, kolloidal ve doğal olarak oluşan polisakaritlerdir. Bazı deniz yosunu türlerinden (Phaeophyceae) elde edilir. Reçel ve jöle gibi gıda ürünlerinde stabilizatör, viskozite artırıcı, jelleştirici ve emülgatör olarak kullanılmaktadır (Gultekin vd., 2020).

Nişasta en yaygın olarak kullanılan hidrokolloid kıvam vericidir; bunun nedeni nispeten ucuz, bol miktarda bulunması ve muhtemelen %2 ila %5 gibi düşük bir konsantrasyonda kullanıldığında fark edilir bir tat vermemesidir (Saha ve Bhattacharya, 2010).

3. SONUÇ

Gıda toksikolojisi ve analitik kimyanın gelişmesiyle birlikte, başlangıçta zararsız olduğu düşünülen bazı gıda katkı maddelerinin kronik toksisiteye ve kanserojen, teratojenik veya mutajenik etkilere sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sebepten ötürü doğal katkı maddelerinin bunlar içerisinde de bitkisel katkı maddelerinin kullanımı giderek artmaktadır. Katkı maddeleri kullanımında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta kullanımları, dozları ve oluşabilecek reaksiyonlardır. Bitkisel gıda katkıları birçok avantaja sahip olmaları nedeniyle yaygın kullanım alanı bulmaya devam etmektedir. Kullanımları sağlık yararı yanı sıra gıda atıklarının değerlendirilmesi ve sürdürülebilir beslenmenin sağlanması açısından önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra bazı bitkiler de insanlar için alerjen öğeler bulundurabilmektedirler bu konuda dikkate değer çalışmalar ve etiketlemede alerjen öğe içerikleri belirtilerek bireylere tüketim kolaylığı sağlanabilir.

KAYNAKÇA

AbuKhader, M., Al Salti, S., & Al Lawatia, A. (2022). Investigating the Health Impacts of Plant-based Milk Ingredients: Additives and Oxalate. *Asian Journal of Dairy and Food Research*, 41(4), 390-394.

Alae-Carew, C., Green, R., Stewart, C., Cook, B., Dangour, A. D., & Scheelbeek, P. F. (2022). The role of plant-based alternative foods in sustainable and healthy food systems: Consumption trends in the UK. *Science of the Total Environment*, 807, 151041.

Amchova, P., Kotolova, H., & Ruda-Kucerova, J. (2015). Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 73(3), 914-922.

Arora, E., Khajuria, V., Kumar, S., Gillani, Z., Sadiq, S., & Tandon, V. R. (2010). Stevia: A promising herbal sweeteners. *JK science*, 12(4), 212.

Arora, S., Kataria, P., Nautiyal, M., Tuteja, I., Sharma, V., Ahmad, F., ... & Gupta, A. K. (2023). Comprehensive review on the role of plant protein as a possible meat analogue: Framing the future of meat. *ACS omega*, 8(26), 23305-23319.

- Asif, M., Rooney, L. W., Ali, R., & Riaz, M. N. (2013). Application and opportunities of pulses in food system: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 53(11), 1168-1179.
- Baioumy, A. A., Bobreneva, I. V., Tvorogova, A. A., & Shobanova, T. V. (2018). Possibility of using quinoa seeds (*Chenopodium quinoa*) in meat products and its impact on nutritional and organoleptic characteristics. *Bioscience Research*, 15(4), 3307-3315.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils—a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 446-475.
- Batiha, G. E. S., Hussein, D. E., Algammal, A. M., George, T. T., Jeandet, P., Al-Snafi, A. E., ... & Cruz-Martins, N. (2021). Application of natural antimicrobials in food preservation: Recent views. *Food Control*, 126, 108066.
- Boukid, F., & Gagaoua, M. (2022). Vegan egg: A future-proof food ingredient?. *Foods*, 11(2), 161.
- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology*, 94(3), 223-253.
- Carocho, M., Morales, P., & Ferreira, I. C. (2015). Natural food additives: Quo vadis?. *Trends in food science & technology*, 45(2), 284-295.
- Carocho, M., Morales, P., & Ferreira, I. C. (2017). Sweeteners as food additives in the XXI century: A review of what is known, and what is to come. *Food and Chemical Toxicology*, 107, 302-317.
- Cerón-García, M. C., González-López, C. V., Camacho-Rodríguez, J., López-Rosales, L., García-Camacho, F., & Molina-Grima, E. (2018). Maximizing carotenoid extraction from microalgae used as food additives and determined by liquid chromatography (HPLC). *Food Chemistry*, 257, 316-324.
- Day, L., Augustin, M. A., Batey, I. L., & Wrigley, C. W. (2006). Wheat-gluten uses and industry needs. *Trends in food science & technology*, 17(2), 82-90.
- Ebrahimi, P., Shokramraji, Z., Tavakkoli, S., Mihaylova, D., & Lante, A. (2023). Chlorophylls as Natural Bioactive Compounds Existing in Food By-Products: A Critical Review. *Plants*, 12(7), 1533.
- Erem, E., Icyer, N. C., Tatlisu, N. B., Kilicli, M., Kaderoglu, G. H., & Toker, Ö. S. (2023). A new trend among plant-based food ingredients in food processing technology: Aquafaba. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(20), 4467-4484.
- Fernández-López, J., Viuda-Martos, M., & Pérez-Alvarez, J. A. (2021). Quinoa and chia products as ingredients for healthier processed meat products: Technological strategies for their application and effects on the final product. *Current Opinion in Food Science*, 40, 26-32.
- Gowe, C. (2015). Review on potential use of fruit and vegetables by-products as a valuable source of natural food additives. *Food Science and Quality Management*, 45(5), 47-61.
- Gultekin, F., Oner, M. E., Savas, H. B., & Dogan, B. (2020). Food additives and microbiota. *Northern clinics of Istanbul*, 7(2).
- He, R., He, H. Y., Chao, D., Ju, X., & Aluko, R. (2014). Effects of high pressure and heat treatments on physicochemical and gelation properties of rapeseed protein isolate. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 1344-1353.
- He, Y., Meda, V., Reaney, M. J., & Mustafa, R. (2021). Aquafaba, a new plant-based rheological additive for food applications. *Trends in food science & technology*, 111, 27-42.
- Hidalgo, F. J., & Zamora, R. (2006). Peptides and proteins in edible oils: Stability, allergenicity, and new processing trends. *Trends in Food Science & Technology*, 17(2), 56-63.
- Himashree, P., Sengar, A. S., & Sunil, C. K. (2022). Food thickening agents: Sources, chemistry, properties and applications-A review. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 27, 100468.

- Jia, W., Rodriguez-Alonso, E., Bianeis, M., Keppler, J. K., & van der Goot, A. J. (2021). Assessing functional properties of rapeseed protein concentrate versus isolate for food applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 68, 102636.
- Kotecka-Majchrzak, K., Sumara, A., Fornal, E., & Montowska, M. (2020). Oilseed proteins—Properties and application as a food ingredient. *Trends in Food Science & Technology*, 106, 160-170.
- Kyriakopoulou, K., Keppler, J. K., & van der Goot, A. J. (2021). Functionality of ingredients and additives in plant-based meat analogues. *Foods*, 10(3), 600.
- Llorach, R., Espin, J. C., Tomas-Barberan, F. A., & Ferreres, F. (2002). Artichoke (*Cynara scolymus* L.) byproducts as a potential source of health-promoting antioxidant phenolics. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(12), 3458-3464.
- Majdalawieh, A. F., & Fayyad, M. W. (2016). Recent advances on the anti-cancer properties of *Nigella sativa*, a widely used food additive. *Journal of Ayurveda and integrative medicine*, 7(3), 173-180.
- Martínez-Graciá, C., González-Bermúdez, C. A., Cabellero-Valcárcel, A. M., Santaella-Pascual, M., & Frontela-Saseta, C. (2015). Use of herbs and spices for food preservation: Advantages and limitations. *Current opinion in food science*, 6, 38-43.
- Martínez-Tomé, M., Jiménez, A. M., Ruggieri, S., Frega, N., Strabbioli, R., & Murcia, M. A. (2001). Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. *Journal of food protection*, 64(9), 1412-1419.
- Nigam, P. S., & Luke, J. S. (2016). Food additives: production of microbial pigments and their antioxidant properties. *Current Opinion in Food Science*, 7, 93-100.
- Rao, P. P., Jyothirmayi, T., Balaswamy, K., Satyanarayana, A., & Rao, D. G. (2005). Effect of processing conditions on the stability of annatto (*Bixa orellana* L.) dye incorporated into some foods. *LWT-Food Science and Technology*, 38(7), 779-784.
- Regnat, K., Mach, R. L., & Mach-Aigner, A. R. (2018). Erythritol as sweetener—wherefrom and whereto?. *Applied microbiology and biotechnology*, 102, 587-595.
- Saha, D., & Bhattacharya, S. (2010). Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of food science and technology*, 47, 587-597.
- Shewry, P. R., & Halford, N. G. (2002). Cereal seed storage proteins: structures, properties and role in grain utilization. *Journal of experimental botany*, 53(370), 947-958.
- Shim, Y. Y., Mustafa, R., Shen, J., Ratanapariyanuch, K., & Reaney, M. J. (2018). Composition and properties of aquafaba: Water recovered from commercially canned chickpeas. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (132), e56305.
- Silva, B. N., Cadavez, V., Caleja, C., Pereira, E., Calhelha, R. C., Pinela, J., ... & Gonzales-Barron, U. (2021, October). Plant Extracts as Potential Bioactive Food Additives. In *Biology and Life Sciences Forum* (Vol. 6, No. 1, p. 116). MDPI.
- Singh, P., Kumar, R., Sabapathy, S. N., & Bawa, A. S. (2008). Functional and edible uses of soy protein products. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 7(1), 14-28.
- Tennant, D. R., & Klingenberg, A. (2016). Consumer exposures to anthocyanins from colour additives, colouring foodstuffs and from natural occurrence in foods. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33(6), 959-967.
- Wu, L., Zhang, C., Long, Y., Chen, Q., Zhang, W., & Liu, G. (2022). Food additives: From functions to analytical methods. *Critical reviews in food science and nutrition*, 62(30), 8497-8517.
- Zambrano, P. V., González, G. R., & Viera, L. C. (2019). Quinoa as gelling agent in a mortadella formulation. *International Food Research Journal*, 26(3), 1069-1077.

Zang, E., Jiang, L., Cui, H., Li, X., Yan, Y., Liu, Q., ... & Li, M. (2023). Only plant-based food additives: An overview on application, safety, and key challenges in the food industry. *Food Reviews International*, 39(8), 5132-5163.

THE EFFECT OF SODIUM LAURYL SULFATE CONCENTRATION ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF ANILINE-ACRYLONITRILE COPOLYMERS
SODYUM LAURİL SÜLFAT KONSANTRASYONUNUN ANİLİN-AKRİLONİTRİL KOPOLİMERLERİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

İlhan DANACI

Department of Aeronautical Engineering, Sivas University of Science and Technology, Sivas, Türkiye

ORCID: 0000-0002-9148-1481

Tahsin AYDIN

Department of Defence Technologies, Sivas University of Science and Technology, Sivas, Türkiye

ORCID: 0009-0006-3321-9043

Dr. Fuat ERDEN

Department of Aeronautical Engineering, Sivas University of Science and Technology, Sivas, Türkiye

ORCID: 0000-0002-8261-4844

Doç. Dr. Salih ÖZBAY

Department of Chemical Engineering, Sivas University of Science and Technology, Sivas, Türkiye

ORCID: 0000-0002-3630-5960

ABSTRACT

Recently, research activities have been conducted on thermoelectric materials, which is one of the renewable energy sources, to supply some amount of our energy needs. Thermoelectric materials can be categorized into two groups as organic and inorganic, and they are capable of generating energy from waste heat. Polyaniline (PANI) is a critical polymer among the organic thermoelectric materials, and stands out due to its easy synthesis, low cost and adequate stability. It is well known that the electrical conductivity of PANI can be enhanced through various doping methods, making it suitable for a wide range of applications as a thermoelectric material. Various studies have been conducted on the thermoelectric properties of copolymers comprised from aniline (ANI) and different monomers. However, it should be noted that there are few studies including polyacrylonitrile (PAN), which is insulating polymer, and PANI simultaneously. The aim of this study is to synthesize aniline-acrylonitrile copolymers using sodium lauryl sulfate (SLS) as an emulsifier, and to determine the effects of the amount of SLS feed into the reaction medium on monomer conversion, Seebeck coefficient, electrical conductivity and power factor values. In this context, poly(ANI-co-AN) copolymers were synthesized by inverted emulsion polymerization using different SLS feed conditions, and monomer conversions were determined. According to the polymerizations performed, the highest monomer conversion was achieved in the copolymer synthesized with 0.0045 mol SLS. Besides, the synthesized copolymers were doped with camphor sulfonic acid (CSA) and their thermoelectric properties were examined. While the monomer conversion of the copolymer synthesized with 0.003 mol SLS was 67.4%, the power factor (PF) value was calculated as 0.81, and the maximum PF value was not reached at the highest monomer conversion. According to the evaluations, it was observed that there is no direct relationship between thermoelectric efficiency and monomer conversion values, however existence of indirect relationship has been seen.

Keywords: aniline, acrylonitrile, sodium lauryl sulfate, copolymer, thermoelectric

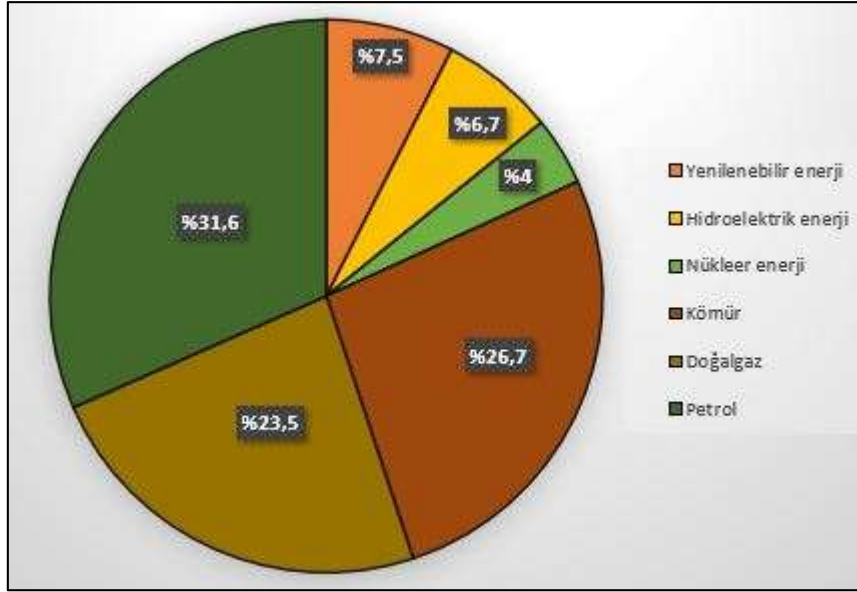
ÖZET

Son zamanlarda, enerji ihtiyacımızın bir kısmının karşılanabilmesi için yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan termoelektrik malzemeler üzerine araştırma faaliyetleri gerçekleştirilmektedir. Termoelektrik malzemeler organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılabilirler ve atık ısıdan enerji üretme özelliğine sahiptirler. Organik termoelektrik malzemeler arasında kritik bir polimer olan polianilin (PANI), kolay sentezlenebilmesi, düşük maliyeti ve yeterli stabilitesi ile öne çıkmaktadır. PANI'nin çeşitli katkılama metodlarıyla birlikte elektriksel iletkenliğinin artırılabilmesi ve bu özelliği sayesinde termoelektrik malzeme olarak çok geniş bir alanda kullanıldığı iyi bilinmektedir. Anilin (ANI) ile farklı monomerlerin oluşturduğu kopolimerlerin termoelektrik özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fakat yaygın kullanılan yalıtkan polimerlerden biri olan poliakrilonitril (PAN) ile PANI'yi aynı anda çalışan çok nadir çalışma olduğu göze çarpmaktadır. Bu çalışmanın amacı emülgatör olarak sodyum lauril sülfat (SLS) kullanarak anilin-akrilonitril kopolimerlerini sentezlemek ve reaksiyon ortamına beslenen SLS miktarının monomer dönüşümü, seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve power faktor değerlerine olan etkilerini saptamaktır. Bu bağlamda farklı SLS besleme koşullarında ters emülsiyon polimerizasyonu ile poli(ANI-ko-AN) kopolimerleri sentezlenmiş ve monomer dönüşümleri tespit edilmiştir. Yapılan polimerizasyonlar sonucunda en yüksek monomer dönüşümüne 0,0045 mol SLS ile sentezlenen kopolimerde ulaşılmıştır. Ayrıca, sentezlenen kopolimerler kamfor sülfonik asit (CSA) ile katılanmış ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir. 0,003 mol SLS ile sentezlenen kopolimerin monomer dönüşümü %67,4 iken güç faktörü (PF) değeri 0,81 olarak hesaplanmıştır ve maksimum PF değerine en yüksek monomer dönüşümünde ulaşılmamıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda termoelektrik verim ile monomer dönüşümü arasında doğrudan bir bağlantı olmadığı fakat dolaylı yoldan bir etkinin olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: anilin, akrilonitril, sodyum lauril sülfat, kopolimer, termoelektrik

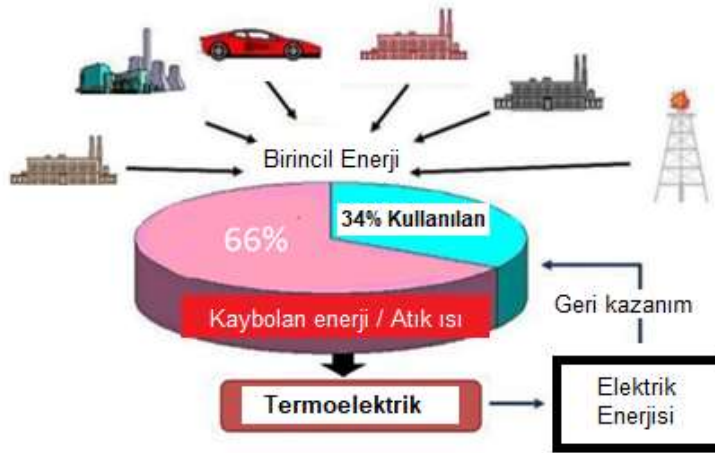
1. GİRİŞ

Dünyamızın enerji ihtiyacı nüfus artışıyla birlikte sürekli artmaktadır. Enerji, insan hayatının devamı için büyük önem arz etmektedir ve günümüzde enerjinin çok büyük bir bölümü fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Şekil 1'de 2022 yılı için, dünya çapında kullanılan enerji kaynaklarının tüketim yüzdeleri verilmiştir. Burada görüldüğü üzere günümüzde hala fosil yakıtlardan elde edilen enerji oldukça yüksektir. Fosil yakıt tüketiminin çevre için zararlı olduğu bilinmesine rağmen yüksek miktarlarda kullanılmalarının nedenleri, nispeten ucuz, kolay erişilebilir ve depolanabilir olmalarıdır. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından biri olan fosil yakıtların yakın zamanda tükenecek olması herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Bu durum bizleri yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalara hız vermeye yönlendirmiştir(Callister and Rethwisch 2018; Feng et al. 2021; Khalate, Kate, and Deokate 2018; Ravindirana and Praveenkumar 2018) .



Şekil 1. Dünyanın 2022 yılı için enerji tüketim kaynaklarının oranları (Rapier, R. 2023).

Geri dönüşümü yapılabilecek enerjilerden birisi de ısıdır. Atık olan ısıdan geri dönüşüm sağlanarak, doğa ve insanlık için faydalı bir enerji elde edilebilmektedir. Şekil 2’de fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan enerjinin yaklaşık %66’sının atık ısı olarak atıldığı ve sadece yaklaşık %34’nün etkin bir biçimde kullanıldığı görülmektedir. Bu durum araştırmacıları, yakın zamanda tükeneyeceği bilinen fosil yakıtların yerini alması gereken yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışına yönlendirmiştir (Zeb et al. 2017).



Şekil 2. Fosil yakıt atık ısılarından termoelektrik ile enerji geri dönüşümü (Zeb et al. 2017)

Termoelektrik (TE) malzemeler, bu atık ısı enerjisinden elektrik enerjisi elde edebilecek yenilenebilir enerji kaynaklarından birini oluşturur. Burada önemli olan nokta sıcaklık farkının oluşması ile elektrik enerjisi elde etmek için gerekli olan potansiyelin sağlanmasıdır. Sıcaklık farkları, doğrudan elektriksel voltaja dönüşen veya tam tersine elektriksel voltajın sıcaklık farkına dönüştüğü bir yapı olan termoelektrik etki, basit bir iletken çubuğun bir ucu göreceli olarak yüksek sıcaklıkta tutulduğunda ve diğer ucu göreceli olarak daha düşük bir sıcaklıkta tutulduğunda ortaya çıkar. Bu durumda, çubuğun sıcak ve soğuk uçları arasında potansiyel bir fark oluşur ve bu potansiyel fark üzerinden elektrik akımı geçmeye başlar. Bu olguya termoelektrik etki adı verilir. Termoelektrik malzemeler soğutma sistemlerinde, atık ısının geri kazanımında, sensörlerde vb. daha birçok alanda aktif olarak kullanılmakta ve her geçen gün kullanım alanları genişlemektedir (Chen, Xu, and Zhu 2017; Wang et al. 2018; Yan and Kou 2014). Termoelektrik etki, sıcaklık farkına maruz kalan termoelektrik bir malzemenin elektrik enerjisi üretmesi veya tam tersine, gerilim uygulandığında sıcaklık farkı oluşturması olarak

tanımlanabilir. Bu etki Seebeck etkisi olarak da bilinmektedir. Seebeck katsayısı (α), bir malzemede sıcaklık gradyanı sonucu Seebeck etkisi ile indüklenmiş bir voltaj farkının büyüklüğünün ölçüsüdür (Martin 2013; Sloma, Glod, and Walpuski 2021). Bir malzemede çok küçük bir miktar sıcaklık gradyanı oluşturulduğunda Seebeck katsayısı aşağıdaki şekilde verilir:

$$\alpha = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

Burada α : Seebeck katsayısı ($\mu\text{V/K}$), V : termoelektrik gerilim (Volt) ve ΔT : sıcaklık gradyanı (K) olarak verilmiştir (Martin 2013; Wang et al. 2018). Bir malzemenin termoelektrik verimi değerlendirildiğinde ise güç faktörü (PF) parametresi kullanılabilir. Güç faktörü ($\mu\text{W/mK}^2$), Seebeck Katsayısı (α , $\mu\text{V/K}$) ve elektriksel iletkenlik (σ , S/cm) değerlerine bağlı olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (Alam and Ramakrishna 2013; Du et al. 2012; Guan and Ouyang 2021; Xu et al. 2015):

$$\text{PF} = \alpha^2 \sigma \quad (2)$$

Termoelektrik malzemeler organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İnorganik malzemeler yüksek termoelektrik performans göstermesine rağmen, toksisite ve zayıf işlenebilirlik gibi yaygın kullanımını engelleyen özelliklere sahiptir. Organik termoelektrik malzemeler ise esneklik, hafiflik, düşük termal iletkenlik, düşük maliyet ve kolay işlenme gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı kendilerine özellikle giyilebilir elektronik, esnek elektronik cihazlar, tıbbi cihazlar ve internet malzemeleri gibi birçok alanda yer bulmaktadır (Chen et al. 2017; Li et al. 2020; Wang et al. 2020).

Önemli organik iletken polimerlerden birisi olan polianilin (PANI), kolay asit-baz katılanma kimyası sayesinde önemli ölçüde elektriksel iletkenlik özelliği kazanabilmesi, kararlı yapısı, termal ve mekanik özellikleri ile birlikte birçok kullanım alanına sahiptir. PANI elektronik sensör teknolojisi, elektrokromik malzemeler, antistatik kaplamalar, şarj edilebilir piller vb. birçok alanda aktif olarak kullanılan bir termoelektrik malzemedir (Male et al. 2016; Riffat and Ma 2003; Wang et al. 2020). Bu nedenle çeşitli katkılar ile PANI nin farklı özelliklerini artırmak için çok sayıda çalışma mevcuttur.

Öte yandan, her ne kadar poliakrilonitril (PAN) en yaygın çalışılan yalıtkan polimerlerden biri olsa da anilin ve akrilonitril monomerlerini içeren kopolimerler ile ilgili ise ancak sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmüştür (Karbownik et al. 2019; Kausar 2019; Zhang et al. 2014).

Buna göre; bu çalışmada anilin-akrilonitril kopolimerinin üretilmesi ve emülgatör miktarına bağlı olarak monomer dönüşümü, Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve PF değerlerinin değişimlerini tespit etmek amaçlanmıştır. Kimyasal başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO), kullanılmıştır (Jeevananda et al. 2004). PANI sentezinde, literatüre bakıldığında emülgatör olarak kullanılmak üzere genellikle sodyum lauril sülfat (SLS) tercih edilmektedir (Hafizah et al. 2019; Manaf et al. 2019; Sedaghat 2013). SLS kullanımını çözünürlüğü artırarak, başlatıcı ile monomerler arasında bir köprü görevi görüp polimer reaksiyonunu gerçekleştirmektedir. En yüksek TE verime ulaşmak için optimum SLS miktarının belirlenmesi reaksiyon sistemi açısından oldukça önem arz etmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

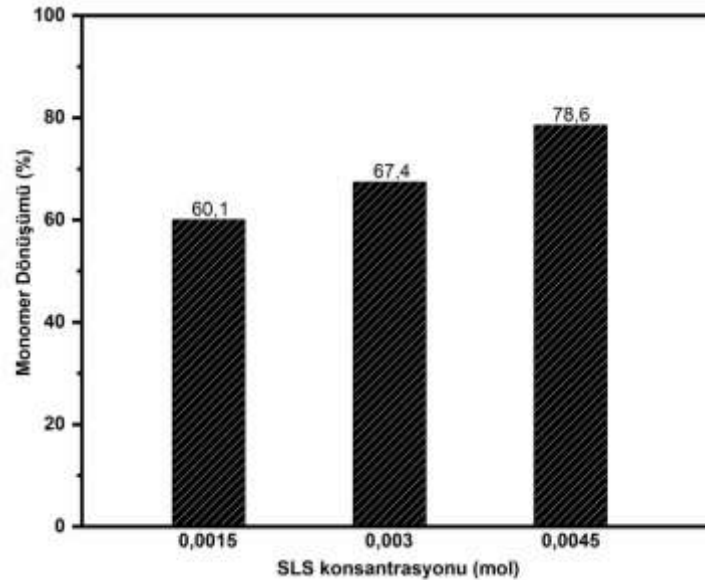
Deneylerde kullanılan kloroform (CHCl_3) ve Soda-Lime Glass (SLG) camlar ISOLAB Chemicals'dan, sodyum lauril sülfat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) Fisher Chemical'dan satın alındı. Kamfor sülfonik asit ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$), benzoil peroksit ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$), akrilonitril ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), m-cresol ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Anilin damıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra deneylerde kullanılırken diğer kimyasallar satın alındığı gibi kullanıldı ve yapılan tüm deneyler saf su kullanılarak gerçekleştirildi. 0,006 mol BPO, kloroform içerisinde tamamen çözünene kadar karıştırıldı. SLS besleme koşullarının monomer dönüşümüne ve TE özelliklere etkisini incelemek için sırasıyla 0,0015 mol, 0,003 mol ve 0,0045 mol SLS saf su ile çözüldü. 0,0027 mol ANI saf su içerisinde çözüldü ve daha sonra 0,003 mol akrilonitril eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Karıştırılan bu

çözeltiye 0,006 mol CSA eklendi ve 15 dakika daha karışmaya bırakıldı. BPO-kloroform karışımı üzerine SLS-su karışımı damla damla ilave edildi ve bunun ardından ANI-AN-CSA-su karışımı polimerizasyonu başlatmak amacıyla sisteme dahil edildi. Tüm reaksiyonlar 55°C sıcaklıkta olacak şekilde 24 saat boyunca yapıldı. Tamamlanan reaksiyonlar yaklaşık 25°C sıcaklıkta aseton vasıtasıyla çöktürme işlemine tabi tutuldu. Bu işlemin ardından filtre kağıdı ile süzülen aseton içerisinde çöktürülen polimerler 45°C sıcaklıkta etüv içerisinde vakuma alınarak kurumaya bırakıldı. Kuruyan polimerlere katkı giderme (de-doping) işlemi yapıldı. Katkı giderme işlemi yaklaşık olarak 12 saat boyunca 0,1M amonyum hidroksit çözeltisinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Daha sonra sentezi yapılan tüm kopolimerlerin monomer dönüşüm hesabı yapıldı. Üretilen kopolimerler de-doping sonrasında m-kresol içerisinde molce 2:1 (kopolimer/CSA) oranı ile 24 saat boyunca yeniden katkılanarak damla döküm yöntemiyle SLG cam üzerine kaplandı. SLG cam üzerine kaplanmış ince filmlerden TE özelliklerin ölçümleri gerçekleştirildi.

Kopolimerlerin kimyasal yapılarını karakterize etmek için Bruker Tensor II FT-IR spectrometer cihazı kullanıldı. İnce filmlerin kalınlık ölçümleri Taylor Hapson A stylus profilometre ile yapıldı. Dört nokta prob yöntemiyle hesaplanan elektriksel iletkenlik değerleri Ecopia HMS-7000 Hall Effect Measurement System cihazı ile ölçüldü.

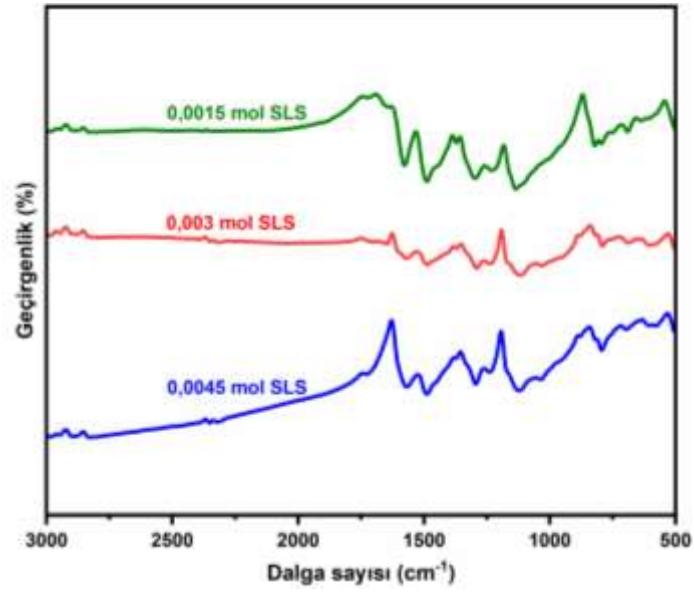
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada anilin, akrilonitril, benzoil peroksit, kamfor sülfonik asit konsantrasyonu, deney süresi ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak, sodyum lauril sülfat konsantrasyonunun monomer dönüşümü, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 3'te monomer dönüşümünün SLS miktarına bağlı değişimi gösterilmiştir. En yüksek monomer dönüşüm oranı (%78,6), 0,0045 mol SLS konsantrasyonunda görülürken en düşük monomer dönüşüm oranı (%60,1) ise 0,0015 mol SLS konsantrasyonunda görülmüştür. Yapılan deneyde SLS konsantrasyonu arttıkça monomer dönüşümünün arttığı gözlemlenirken, monomer artışıyla gittikçe optimum koşula yaklaşıldığı düşünülmektedir. Monomer dönüşümündeki kısmi düşük oran SLS miktarının, emülgatör görevi görme noktasında yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Konsantrasyonun artışıyla birlikte gerçekleşen monomer dönüşümündeki artış da bu durumu desteklemektedir.



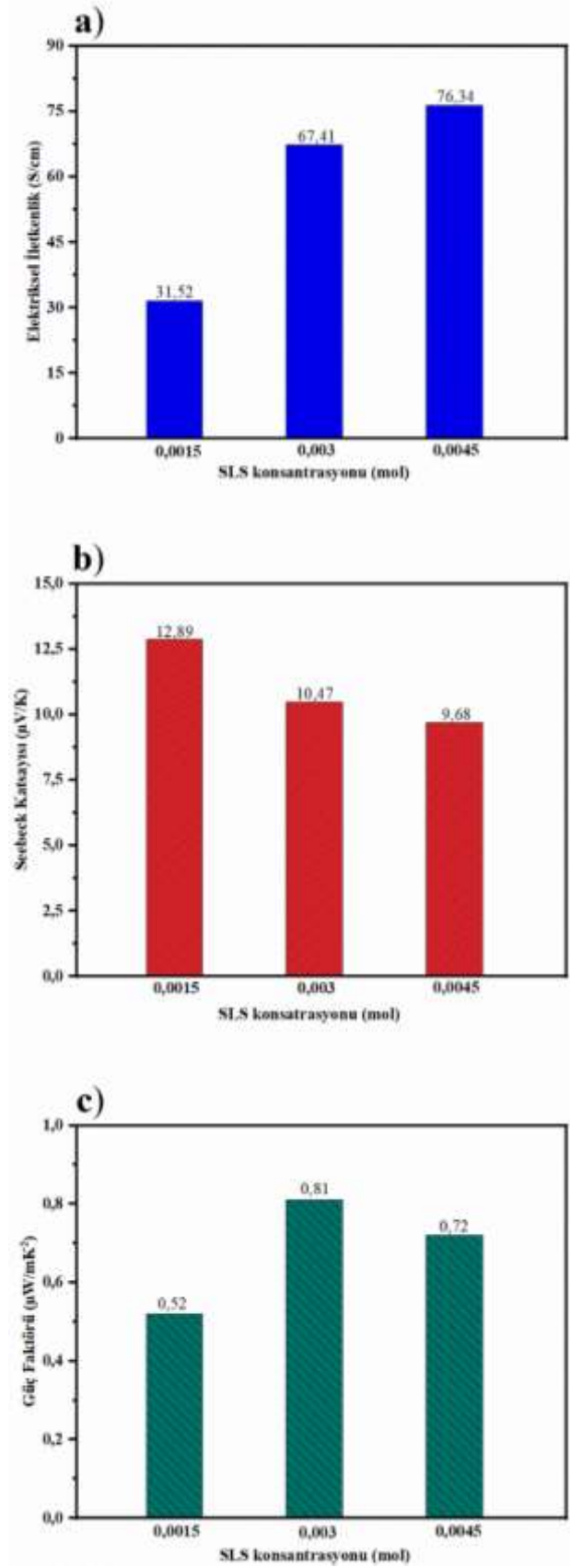
Şekil 3. Farklı SLS konsantrasyonlarındaki monomer dönüşüm oranları

FT-IR analizi Şekil 4'te görüldüğü gibi 3000-500 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumunda kinoid halkanın C=C germe titreşimi yaklaşık olarak 1577 ve 1568 cm^{-1} civarında, benzenoid halkanın C=C germe titreşimi yaklaşık 1487 ve 1486 cm^{-1} civarında görülmüştür. C-N germe titreşimi yaklaşık 1297, 1293 ve 1290 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Benzen halkasının C-H (düzlem dışı) bükülmesi yaklaşık 822, 820 ve 818 cm^{-1} 'de görülmüştür (Do et al. 2018; Jeevananda et al. 2004; Karbownik et al. 2019; Simitzis and Georgiou 2015). Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bant piklerinin, PANI-PAN literatür çalışmalarındaki bant pikleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4. Farklı SLS konsantrasyonlarındaki FT-IR grafiği

Şekil 5'te elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri incelenmiştir. En yüksek elektriksel iletkenlik 76,34 S/cm ile 0,0045 mol SLS konsantrasyonunda, en düşük elektriksel iletkenlik 31,52 S/cm ile 0,0015 mol SLS konsantrasyonunda görülmüştür. Burada SLS konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik arasında doğru orantı olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5. Farklı SLS konsantrasyonlarındaki a) elektriksel iletkenlik, b) Seebeck katsayısı, c) güç faktörü grafikleri

En yüksek Seebeck katsayısı 12,89 $\mu\text{V/K}$ ile 0,0015 mol SLS konsantrasyonunda, en düşük Seebeck katsayısı 9,68 $\mu\text{V/K}$ ile 0,0045 mol SLS konsantrasyonunda görülmüştür. Yapılan bu çalışma için, SLS konsantrasyonu azaldıkça Seebeck katsayısının arttığı gözlemlenmiştir.

Üretmiş olduğumuz kopolimerin termoelektrik performansı incelendiğinde, en yüksek PF değerine 0,81 $\mu\text{W/mK}^2$ ile 0,003 mol SLS konsantrasyonunda, en düşük PF değerine ise 0,51 $\mu\text{W/mK}^2$ ile 0,0015 mol SLS konsantrasyonunda ulaşılmıştır. 0,003 mol SLS içeren kopolimerin diğer iki numuneye göre daha verimli şekilde sıcaklık farkından elektrik enerjisi üretebilme potansiyeline sahip olabileceği gözlemlense de esasen 0,003 mol ve 0,0045 mol SLS içeren numuneler arasındaki PF farkının görece olarak çok düşük olduğu da açıktır. Buna göre PF açısından net bir trend belirlemek için daha yüksek SLS konsantrasyonlarının da incelenmesinin faydalı olabileceği değerlendirilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada poli(ANI-ko-AN) kopolimeri üretilirken, reaksiyonda emülgatör görevi gören SLS'nin farklı konsantrasyonlarında kullanılmasının etkileri incelenmiştir. Monomer dönüşümüne SLS konsantrasyonunun doğrudan bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışma için, emülgatör miktarı arttıkça BPO-kloroform ve PANI/PAN-su karışımlarındaki etkileşim de artacağı için monomer dönüşümünün artması beklendiği bir durumdur. Bu durumun optimum SLS konsantrasyonuna ulaşılan dek devam edeceği düşünülmektedir. Optimum konsantrasyona ulaşıldıktan sonra monomer dönüşümünde bir artış olmayacağı düşünülmektedir. En yüksek monomer dönüşümü %78,6, en düşük monomer dönüşümü %60,1 olarak elde edilmiştir. FT-IR'da karakteristik bant pikleri incelendiğinde bantların birbirlerine yakın sonuç verdikleri, emülgatör konsantrasyonunun bant piklerine doğrudan bir etkisi olmadığı görülmüştür. SLS konsantrasyonu artışı ile elektriksel iletkenlik arasında doğru orantı gözlemlenmiştir. En yüksek elektriksel iletkenlik değeri 76,34 S/cm olarak elde edilirken, en düşük elektriksel iletkenlik değeri 31,52 S/cm olarak elde edilmiştir. SLS konsantrasyonu ile Seebeck katsayısı arasında ters bir değişim gözlemlenmiştir. Seebeck katsayısı değeri en yüksek 12,89 $\mu\text{V/K}$, en düşük 9,68 $\mu\text{V/K}$ olarak ölçülmüştür. SLS konsantrasyonunun artışı, güç faktörü ile doğrudan ilişkilendirilememiştir. Üretilen kopolimerin termoelektrik verimi incelendiğinde, en düşük PF değeri 0,51 $\mu\text{W/mK}^2$, en yüksek ise 0,81 $\mu\text{W/mK}^2$ olarak hesaplanmıştır. Konsantrasyonun artışıyla birlikte belirli bir noktaya kadar güç faktörünün yükseldiği, daha sonra ise bir düşüşün yaşandığı gözlemlenmiştir. Öte yandan, 0,003 mol ve 0,0045 mol SLS içeren numuneler arasındaki PF farkının görece olarak çok düşük olması daha yüksek SLS konsantrasyonlarının da incelenmesinin faydalı olabileceğine işaret etmektedir. En yüksek monomer dönüşüm değeri %78,6 ile 0,0045 mol SLS konsantrasyonuna sahip numunede, bu numune güç faktörü değeri olarak üretmiş olduğumuz numuneler içerisinde 2. en yüksek değere sahiptir. Bu da monomer dönüşüm oranı ile güç faktörü değerinin birbiriyle doğrudan bağlantılı olmadığını göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma "Termoelektrik Malzeme Olarak Karbon Nanotüp/Kopolimer Kompozitlerinin Geliştirilmesi" başlıklı ve 221M082 numaralı Tubitak-1001 projesi tarafından desteklenmiştir. Ayrıca Anadolu Optomekanik Tek. San. Tic. A.Ş. firmasına da kalınlık ölçümlerindeki desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Alam, Hilaal, and Seeram Ramakrishna. 2013. "A Review on the Enhancement of Figure of Merit from Bulk to Nano-Thermoelectric Materials." *Nano Energy* 2(2):190–212.

Callister, W. D., and D. G. Rethwisch. 2018. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10th ed. Wiley.

Chen, Guangming, Wei Xu, and Daoben Zhu. 2017. "Recent Advances in Organic Polymer Thermoelectric Composites." *Journal of Materials Chemistry C* 5(18):4350–60.

Do, Taegu, Young Gun Ko, Youngsang Chun, Youngkyun Jung, Ung Su Choi, Yong Sung Park, and Je Wan Woo. 2018. "Switchable Electrorheological Activity of Polyacrylonitrile Microspheres by Thermal Treatment: From Negative to Positive." *Soft Matter* 14(44):8912–23.

Du, Yong, Shirley Z. Shen, Kefeng Cai, and Philip S. Casey. 2012. "Research Progress on Polymer-

- Inorganic Thermoelectric Nanocomposite Materials.” *Progress in Polymer Science* 37(6):820–41.
- Feng, Linan, Ruili Wu, Chan Liu, Jinle Lan, Yuan Hua Lin, and Xiaoping Yang. 2021. “Facile Green Vacuum-Assisted Method for Polyaniline/SWCNT Hybrid Films with Enhanced Thermoelectric Performance by Interfacial Morphology Control.” *ACS Applied Energy Materials* 4(4):4081–89.
- Guan, Xin, and Jianyong Ouyang. 2021. “Enhancement of the Seebeck Coefficient of Organic Thermoelectric Materials via Energy Filtering of Charge Carriers.” *CCS Chemistry* 3(10):2415–27.
- Hafizah, M. A. E., A. F. Riyadi, A. Manaf, and Andreas. 2019. “Particle Size Reduction of Polyaniline Assisted by Anionic Emulsifier of Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) Through Emulsion Polymerization.” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 515, No.1, p.012080).IOP Publishing.
- Jeevananda, T., Siddaramaiah, S. Seetharamu, S. Saravanan, and Lawrence D’Souza. 2004. “Synthesis and Characterization of Poly (Aniline-Co-Acrylonitrile) Using Organic Benzoyl Peroxide by Inverted Emulsion Method.” *Synthetic Metals* 140(2–3):247–60.
- Karbownik, Iwona, Olga Rac-Rumijowska, Marta Fiedot-Toboła, Tomasz Rybicki, and Helena Teterycz. 2019. “The Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile-Polyaniline (PAN/PANI) Fibers.” *Materials* 12(4), 664.
- Kausar, Ayesha. 2019. “Polyacrylonitrile-Based Nanocomposite Fibers: A Review of Current Developments.” *Journal of Plastic Film and Sheeting* 35(3):295–316.
- Khalate, S. A., R. S. Kate, and R. J. Deokate. 2018. “A Review on Energy Economics and the Recent Research and Development in Energy and the Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Solar Cells: A Focus towards Efficiency.” *Solar Energy* 169:616–33.
- Li, Pengcheng, Yuhui Zhao, Hui Li, Siqi Liu, Yuan Liang, Xiaolong Cheng, and Chaobin He. 2020. “Facile Green Strategy for Improving Thermoelectric Performance of Carbon Nanotube/Polyaniline Composites by Ethanol Treatment.” *Composites Science and Technology* 189, 108023.
- Male, Umashankar, Eun Jin Jo, Ju Yeon Park, and Do Sung Huh. 2016. “Surface Functionalization of Honeycomb-Patterned Porous Poly(ϵ -Caprolactone) Films by Interfacial Polymerization of Aniline.” *Polymer* 99:623–32.
- Manaf, A., M. A. E. Hafizah, A. F. Riyadi, and Andreas. 2019. “Electrical Conductivity of Polyaniline (PANI) Assisted by Anionic Surfactant through Emulsion Polymerization Technique.” *Journal of Physics: Conference Series* 1153(1).
- Martin, Joshua. 2013. “Protocols for the High Temperature Measurement of the Seebeck Coefficient in Thermoelectric Materials.” *Measurement Science and Technology* 24(8), 085601.
- Ravindiran, M., and C. Praveenkumar. 2018. “Status Review and the Future Prospects of CZTS Based Solar Cell – A Novel Approach on the Device Structure and Material Modeling for CZTS Based Photovoltaic Device.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94, 317–29.
- Rapier, R. *Global Energy Trends: Insights From The 2023 Statistical Review Of World Energy*. Available online: <https://www.forbes.com/sites/rpapier/2023/08/06/global-energy-trends-insights-from-the-2023-statistical-review-of-world-energy/?sh=2cc81aaa3502>, (erişim tarihi: 07 Aralık 2023).
- Riffat, S. B., and Xiaoli Ma. 2003. “Thermoelectrics: A Review of Present and Potential Applications.” *Applied Thermal Engineering* 23(8):913–35.
- Sedaghat, Sajjad. 2013. “Synthesis of Iron-Polyaniline Nanocomposites and the Effect of Emulsifier.” *World Applied Sciences Journal* 21(4):544–47.
- Simitzis, J. Chr, and P. Chr Georgiou. 2015. “Functional Group Changes of Polyacrylonitrile Fibres during Their Oxidative, Carbonization and Electrochemical Treatment.” *Journal of Materials Science* 50(13):4547–64.
- Śloma, Marcin, Maciej Andrzej Głód, and Bartłomiej Walpuski. 2021. “Printed Flexible Thermoelectric Nanocomposites Based On.” *Materials*, 14(15), 4122.

Wang, Chen, Fenggui Chen, Kuan Sun, Rui Chen, Meng Li, Xiaoyuan Zhou, Yuyang Sun, Dongyang Chen, and Guoyu Wang. 2018. "Contributed Review: Instruments for Measuring Seebeck Coefficient of Thin Film Thermoelectric Materials: A Mini-Review." *Review of Scientific Instruments* 89(10).

Wang, Yanmin, Aiping Liu, Yongqin Han, and Tingxi Li. 2020. "Sensors Based on Conductive Polymers and Their Composites: A Review." *Polymer International* 69(1):7–17.

Xu, Z. J., L. P. Hu, P. J. Ying, X. B. Zhao, and T. J. Zhu. 2015. "Enhanced Thermoelectric and Mechanical Properties of Zone Melted P-Type (Bi,Sb)₂Te₃ Thermoelectric Materials by Hot Deformation." *Acta Materialia* 84:385–92.

Yan, Haiyan, and Kaichang Kou. 2014. "Enhanced Thermoelectric Properties in Polyaniline Composites with Polyaniline-Coated Carbon Nanotubes." *Journal of Materials Science* 49(3):1222–28.

Zeb, K., S. M. Ali, B. Khan, C. A. Mehmood, N. Tareen, W. Din, U. Farid, and A. Haider. 2017. "A Survey on Waste Heat Recovery: Electric Power Generation and Potential Prospects within Pakistan." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75, 1142–1155.

Zhang, Lifeng, Alex Aboagye, Ajit Kelkar, Chuilin Lai, and Hao Fong. 2014. "A Review: Carbon Nanofibers from Electrospun Polyacrylonitrile and Their Applications." *Journal of Materials Science* 49(2):463–80.

WEIBULL-GUMBEL TYPE II DISTRIBUTION, PROPERTIES AND ITS APPLICATIONS TO BIOMEDICAL DATA SETS

¹OLAYEMI Michael Sunday, ²OLAJIDE Oluwamayowa Opeyimika & ³MICHAEL Sunday Michael

^{1,2&3}Department of Statistics,
Kogi State Polytechnic, Lokoja, Nigeria.

ORCID NUMBERS

1. <https://orcid.org/0000-0002-1502-7906>

2. <https://orcid.org/0009-0009-0990-7024>

ABSTRACT

This paper introduces and investigates an extended form of the conventional Gumbel type II distribution, termed the Weibull-Gumbel type II distribution. “This novel lifetime distribution features a single scale parameter and three shape parameters. The study provides various statistical and reliability characteristics of this distribution, employing the method of maximum product of spacing for parameter estimation. Two real-life datasets are used to demonstrate the applicability and versatility of the Weibull-Gumbel type II distribution. Evaluation based on log-likelihood and information statistics values from both estimation methods indicates that this distribution yields a superior fit to the data compared to other distributions. Additionally, the parameters' consistency is affirmed through a simulation study. In light of these findings, the Weibull-Gumbel type II distribution is recommended for effective modelling of lifetime data”.

Keywords: Weibull-Gumbel type II, minimized log-likelihood, uni-modal, Monte Carlo simulation, binomial expansion

Introduction

Numerous newly formulated and explored statistical distributions have surfaced in recent scholarly literature. “Despite the proliferation of these distributions, there is an ongoing need for models that are attuned to current circumstances, emphasizing the continual exploration in this field. To address this, researchers are integrating flexibility into fundamental probability distributions to accommodate unique real-world events, thereby enhancing the potential for broader applications of these novel models. This inclination has spurred a focus on the creation of innovative and adaptable distributions”.

The literature has proposed various methods to extend standard probability distributions, with one prevalent approach involving the use of distribution generators. “Examples include the exponentiated family of distributions introduced by Nadarajah and Kotz (2006), the Kumaraswamy generalized family of distributions by Cordeiro et al. (2011), and the Weibull-G family of distributions explored by Bourguignon et al. (2014). Additional contributions encompass the Topp-Leone generalized family of distributions by Al-shomrani et al. (2016), the exponentiated extended generalized family of distributions by Elgarhy et al. (2017), the Power Lindley generalized family of distributions by Hassan and Nassr (2019), and others, as detailed in subsequent citations”.

“In the realm of extreme values, particularly concerning the maximum or minimum of a large set of independently distributed random variables, the Gumbel type II (GuTII) distribution, also referred to as the extreme value type II distribution, is commonly employed. Its probability density function (pdf) and cumulative distribution function (cdf) are employed to define it as follows”:

$$G(x) = e^{-\theta x^{-\sigma}} \tag{1}$$

$$g(x) = \sigma\theta x^{-\sigma-1} e^{-\theta x^{-\sigma}} \tag{2}$$

“The Gumbel type II (GuTII) distribution serves as a valuable model in the realm of extreme value theory, finding practical applications in fields like seismology and meteorology where it is utilized to simulate extreme events. It proves advantageous in various areas, including risk management, operational risk, and life testing, especially when characterizing datasets with lifetimes that display monotonic failure rates. Nevertheless, a notable constraint arises when dealing with the majority of intricate events observed in practical scenarios, as they often exhibit non-monotonic behaviour. To overcome this limitation, the GuTII distribution is amalgamated with the Weibull-G family of distributions to augment flexibility and enhance fitting.

Bourguignon et al. (2014) delved into the exploration of this expanded family, termed the Weibull-G family of distributions, providing insights into its mathematical characteristics. This approach, involving the addition of extra shape parameters to the standard distribution, offers a useful means of enhancing resilience and flexibility”. The cumulative distribution function (cdf) and probability density function (pdf) of the Weibull-G family of distributions are provided as part of this exploration”

$$F(x) = 1 - e^{-\alpha \left[\frac{G(x)}{1-G(x)} \right]^\beta} \tag{3}$$

$$f(x) = \alpha\beta g(x) \frac{[G(x)]^{\beta-1}}{[1-G(x)]^{\beta+1}} e^{-\alpha \left[\frac{G(x)}{1-G(x)} \right]^\beta} \tag{4}$$

The objective of this study is to extend the traditional Gumbel type II (GuTII) distribution to a broader class of distributions, aiming to enhance its performance, fitting capabilities, and overall utility in modelling diverse and complex datasets.

Material and Methods

Distribution of Type II with Weibull and Gumbel Characteristics (WGuTII)

In this section, “we introduce a novel continuous probability density function (pdf) called the Weibull-Gumbel Type II distribution. Plots illustrating the pdf, cumulative distribution function (cdf), survival function, and hazard rate function (hrf) are provided to assess the properties of this newly developed distribution. The cumulative distribution function (cdf) for the Weibull-Gumbel Type II (WGuTII) distribution is obtained by substituting equation (1) into equation (3), yielding”:

$$F(x) = 1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x^{-\sigma}}} \right]^\beta} \tag{5}$$

Also, the pdf of WGuTII distribution is obtained by inserting (2) into (4) as:

$$f(x) = \alpha\beta\sigma\theta x^{-\sigma-1} e^{-\theta x^{-\sigma}} \frac{[e^{-\theta x^{-\sigma}}]^{\beta-1}}{[1-e^{-\theta x^{-\sigma}}]^{\beta+1}} e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x^{-\sigma}}} \right]^\beta} \tag{6}$$

Where $x \geq 0$, $\alpha, \theta > 0$ are the scale parameters and $\sigma, \beta > 0$ are the shape parameters respectively.

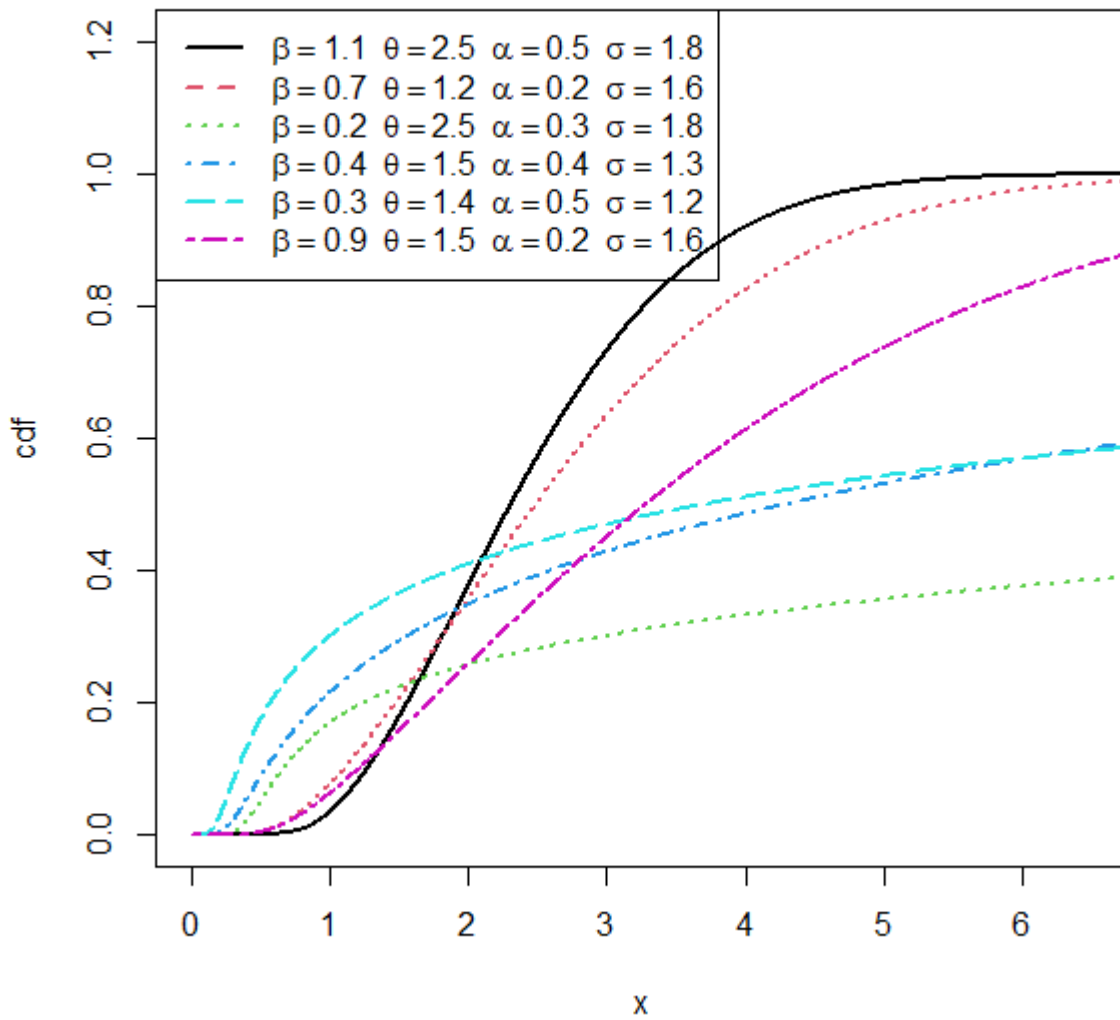


Figure 1: cdf plots of WGuTII distribution with different parameter values

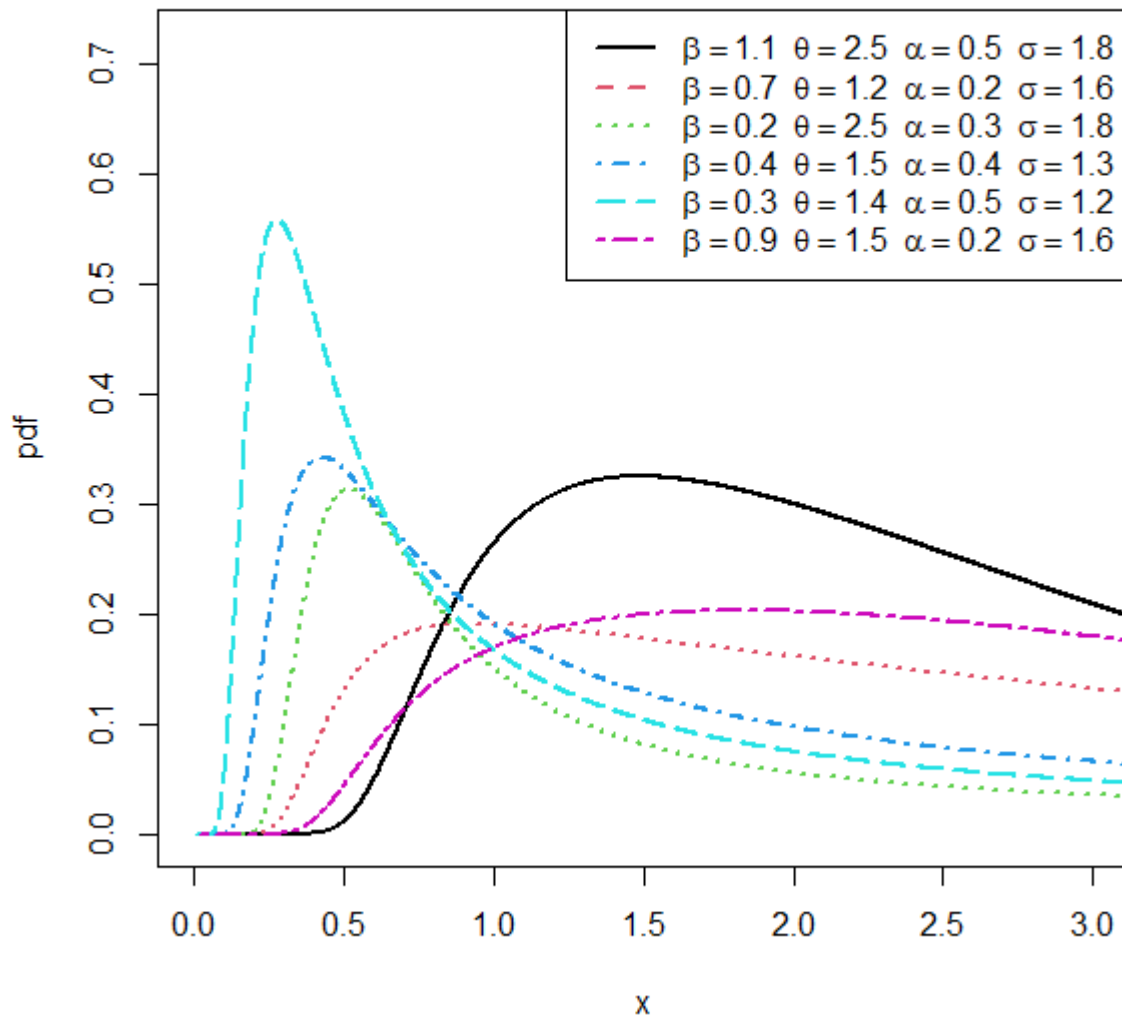


Figure 2: pdf plots of WGuTII distribution with different parameter values

Order Statistics

Let X_1, X_2, \dots, X_n be n independent random variable from the WGuTII distributions and let $X_{(1)} \leq X_{(2)} \leq \dots \leq X_{(n)}$ be their corresponding order statistic. Let $F_{r:n}(x)$ and $f_{r:n}(x)$, $r=1, 2, 3, \dots, n$ denote the cdf and pdf of the r^{th} order statistics $X_{r:n}$ respectively. The pdf of the r^{th} order statistics of $X_{r:n}$ is given as

$$f_{r:n}(x) = \frac{f(x)}{B(r, n-r+1)} \sum_{v=0}^{n-r} (-1)^v \binom{n-r}{v} F(x)^{v+r-1} \quad (7)$$

The pdf of r^{th} order statistic for distribution is obtained also replacing h with $v+r-1$ in cdf expansion. We have

$$f_{r:n}(x) = \alpha\beta\sigma\theta x^{-\sigma-1} \frac{1}{B(r, n-r+1)} \sum_{i,j,p,q=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{n-r} \sum_{k=0}^{v+r-1} (-1)^{v+i+j+k+p+q} (-\alpha)^i (-\alpha k)^p \binom{(-\beta(i+1)+1)}{j} \binom{n-r}{v} \binom{-\beta k}{q} \binom{v+r-1}{k} \left[e^{-\theta x^{-\sigma}} \right]^{\beta(i+1)+j+q} \quad (8)$$

The pdf of minimum order statistic of the distribution is obtained by setting $r=1$

$$f_{1:n}(x) = n\alpha\beta\sigma\theta x^{-\sigma-1} \sum_{i,j,p,q=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{n-1} \sum_{k=0}^v (-1)^{v+i+j+k+p+q} (-\alpha)^i (-\alpha k)^p \binom{(-\beta(i+1)+1)}{j} \binom{n-1}{v} \binom{-\beta k}{q} \binom{v}{k} \left[e^{-\theta x^{-\sigma}} \right]^{\beta(i+1)+j+q} \quad (9)$$

Also, the pdf of maximum order statistic of the distribution is obtained by setting $r = n$

$$f_{n:n}(x) = n\alpha\beta\sigma\theta x^{-\sigma-1} \sum_{i,j,p,q=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{v+n-1} (-1)^{v+i+j+k+p+q} (-\alpha)^i (-\alpha k)^p \binom{(-\beta(i+1)+1)}{j} \binom{-\beta k}{q} \binom{v+n-1}{k} \left[e^{-\theta x^{-\sigma}} \right]^{\beta(i+1)+j+q} \quad (10)$$

Maximum Product Spacing Estimation (MPS)

Let x_1, x_2, \dots, x_n be a random samples from the WGuTII distribution having cdf $F(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta)$ and x_1, x_2, \dots, x_n represents the corresponding ordered sample. The spacing

$$\psi_i = F(x_{(i)}) - F(x_{(i-1)}) \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, n+1$$

where

$$F(x_{(0)}) = 0 \quad \text{and} \quad F(x_{(n+1)}) = 1$$

Therefore

$$F(x_{(i); \sigma, \alpha, \theta, \beta}) = 1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta}} \quad (11)$$

and

$$F(x_{(i-1); \sigma, \alpha, \theta, \beta}) = 1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta}} \quad (12)$$

Thus

$$\psi_i = \left[\left[1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta}} \right] - \left[1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta}} \right] \right] \quad (13)$$

The parameter estimates are obtained by maximizing

$$\Omega(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^n \log \psi_i$$

$$\Omega(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^n \log \left\{ \left[1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_i^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_i^{-\sigma}}} \right]^\beta} \right] - \left[1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \right] \right\} \quad (14)$$

Differentiating Ω with respect to individual parameters yields the parameter estimates of $\hat{\sigma}_{MPS}, \hat{\alpha}_{MPS}, \hat{\theta}_{MPS}, \hat{\beta}_{MPS}$ and solving the non-linear equations, we have

$$\frac{\partial \Omega(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta)}{\partial \sigma} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{1}{\psi_i} \left[K_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) - K_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) \right] \quad (15)$$

where

$$K_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{\alpha \beta e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta-1}} \theta e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} x_{(i)}^{-\sigma} \ln x_{(i)} \left[\left[1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} \right] + e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} \right]}{1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \left[1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} \right]^2}$$

and

$$K_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{\alpha \beta e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta-1}} \theta e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} x_{(i-1)}^{-\sigma} \ln x_{(i-1)} \left[\left[1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} \right] + e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} \right]}{1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \left[1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} \right]^2}$$

$$\frac{\partial \Omega(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta)}{\partial \theta} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{1}{\psi_i} \left[P_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) - P_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) \right] \quad (16)$$

where

$$P_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{\alpha \beta e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta-1}} e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} x_{(i)}^{-\sigma} \left[\left[1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} \right] + e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} \right]}{1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \left[1 - e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}} \right]^2}$$

and

$$P_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{\alpha \beta e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^{\beta-1}} e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} x_{(i-1)}^{-\sigma} \left[\left[1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} \right] + e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} \right]}{1 - e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \left[1 - e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}} \right]^2}$$

$$\frac{\partial \Omega(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta)}{\partial \beta} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{1}{\psi_i} \left[M_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) - M_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) \right] \quad (17)$$

where

$$M_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} - \alpha \log \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]}{1-e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta}}$$

and

$$M_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} - \alpha \log \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]}{1-e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta}}$$

$$\frac{\partial \Omega(x; \sigma, \alpha, \theta, \beta)}{\partial \alpha} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{1}{\psi_i} \left[Q_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) - Q_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) \right] \quad (18)$$

where

$$Q_1(x_{(i)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]}{1-e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i)}^{-\sigma}}} \right]^\beta}}$$

and

$$Q_2(x_{(i-1)}; \sigma, \alpha, \theta, \beta) = \frac{e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta} \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]}{1-e^{-\alpha \left[\frac{e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}}{1-e^{-\theta x_{(i-1)}^{-\sigma}}} \right]^\beta}}$$

“The MPS are obtained by setting equations above to zero and solving these equations simultaneously. Thus these cannot be solved analytically, necessitating the use of analytical tools to solve them numerically”.

Discussion and Findings

Simulation and Applications

Monte-Carlo Simulation

“This section presents Monte-Carlo simulation study to investigate the effect of sample size on the MPS of the parameters of the WGuTII distribution and further to assess the stability of these parameters. Different sample sizes (20, 50, 100 and 250) were drawn from the WGuTII distribution with parameters

$\beta = 1.0$, $\alpha = 1.0$, $\theta = 2.5$, $\sigma = 1.0$ using (17) where each sample was replicated 10000 times. Using the simulated random variables we estimate the parameters of the WGuTII distribution through the methods of MPS and the procedure was repeated 10000 times for each sample size”. The corresponding bias and root mean square errors (RMSE) of each of the parameter estimates are tabulated in Table 1.

Table 1: Monte-Carlo simulation results of the parameter estimates using MPS together with their Bias and RMSE of the WGuTII distribution.

MPS				
(1,1,2.5,1)				
n	Parameters	Estimated Values	Bias	RMSE
20	β	1.0698	0.0698	0.3917
	α	1.1572	0.1572	0.3959
	θ	2.5318	0.0318	0.7081
	σ	1.9501	0.9501	0.2976
50	β	1.0575	0.0575	0.2860
	α	1.1584	0.1584	0.3242
	θ	2.5275	0.0275	0.5930
	σ	1.4109	0.4109	0.2345
100	β	1.0423	0.0423	0.2230
	α	1.1365	0.1365	0.2628
	θ	2.5342	0.0342	0.4487
	σ	1.2469	0.2469	0.1781
250	β	1.0252	0.0252	0.1342
	α	1.1138	0.1138	0.1940
	θ	2.5456	0.0456	0.3255
	σ	1.1554	0.1554	0.1176

Applications to real-life data sets

“In this section we would fit the WGuTII distribution to a real-life data sets to demonstrate its applicability and flexibility. The goodness of fit of WGuTII distribution would be compared three models comprising the baseline distribution, namely, Exponentiated GuTII (EGuTII) distribution, GuTII distribution and Weibull distribution. The model comparison would be based on the minimized log-likelihood estimate and the following information statistics: Akaike information criterion (AIC) and Bayesian information criterion (BIC). The model with the smallest minimized log-likelihood and information statistics value is the best”.

INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCED RESEARCH AND APPLICATIONS

The data set represents the survival times (in days) of 72 guinea pigs infected with virulent tubercle bacilli, observed and reported by Berkedal (1960). The data are given as: 0.1, 0.33, 0.44, 0.56, 0.59, 0.72, 0.74, 0.77, 0.92, 0.93, 0.96, 1, 1, 1.02, 1.05, 1.07, 1.07, 1.08, 1.08, 1.08, 1.09, 1.12, 1.13, 1.15, 1.16, 1.2, 1.21, 1.22, 1.22, 1.24, 1.3, 1.34, 1.36, 1.39, 1.44, 1.46, 1.53, 1.59, 1.6, 1.63, 1.63, 1.68, 1.71, 1.72, 1.76, 1.83, 1.95, 1.96, 1.97, 2.02, 2.13, 2.15, 2.16, 2.22, 2.3, 2.31, 2.4, 2.45, 2.51, 2.53, 2.54, 2.54, 2.78, 2.93, 3.27, 3.42, 3.47, 3.61, 4.02, 4.32, 4.58, 5.55.

Table 2: The models' MPSs and performance requirements based on data set 2

Models	$\hat{\beta}$	$\hat{\theta}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{\sigma}$	ll	AIC	BIC
WGuTII	4.005	0.948	1.880	0.296	-95.338	198.672	207.779
EGuTII	-	8.362	1280.776	0.237	-97.902	201.804	208.634
GuTII	-	1.048	-	1.130	-118.351	240.702	245.255
W	-	0.301	-	1.721	-99.857	203.714	208.267

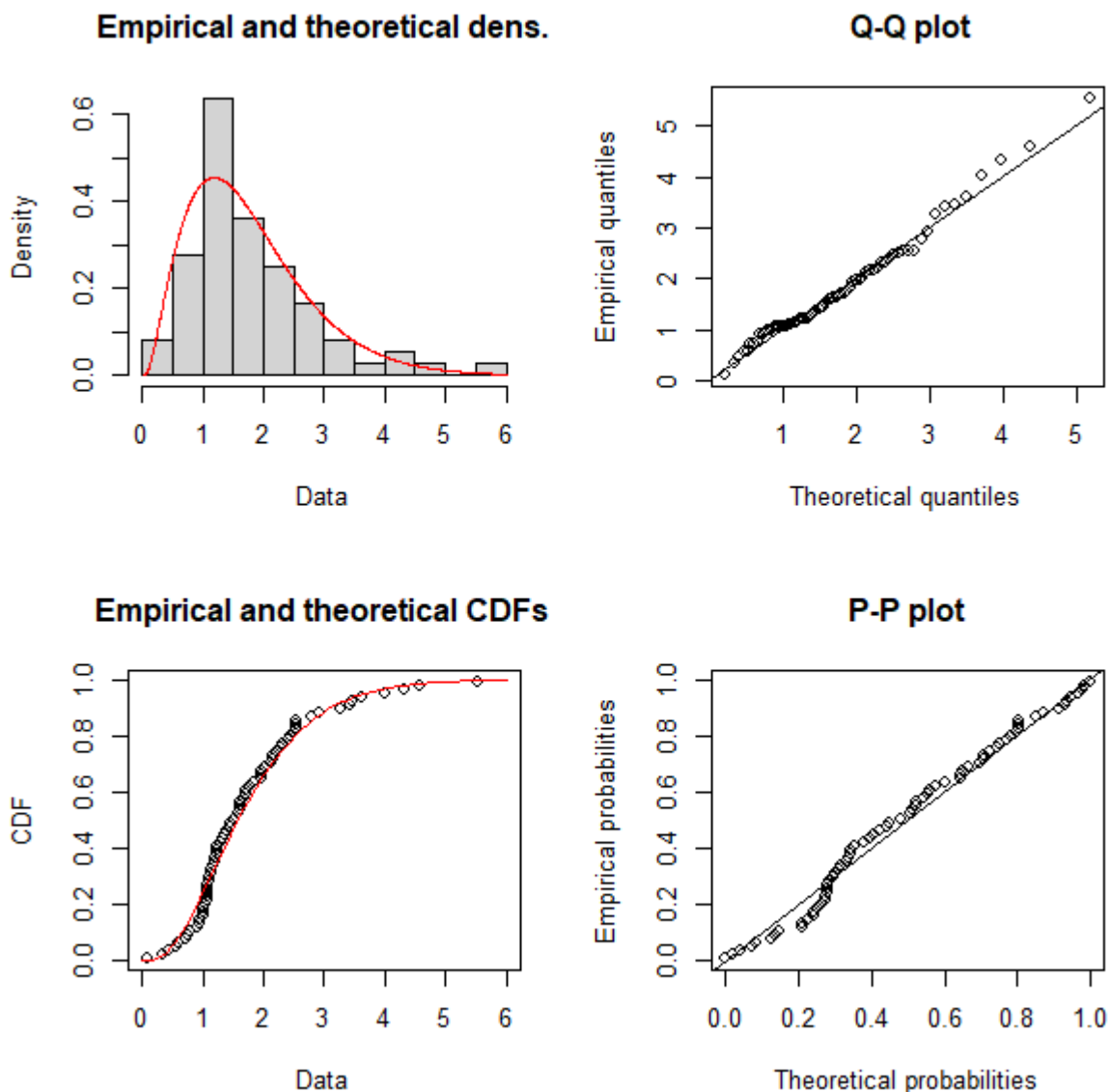


Figure 3: Fitted plots of pdf, cdf, Q-Q and P-P plots for data set

The configuration of the novel model can exhibit either a uni-modal shape or monotonic decreasing and increasing shapes. “Symmetry and considerable tail variability are observable in Figure 1. The hazard rate function may manifest as uni-modal, bathtub-shaped, or inverted bathtub-shaped, contingent upon the values of the shape parameters. The appealing shape characteristics of the new model suggest that the Weibull-Gumbel type II (WGuTII) distribution is well-suited for modelling datasets with non-monotonic hazard rate behaviour frequently encountered in real-life scenarios.

The Monte Carlo simulation results in Tables 1 reveal that, as the sample size increases, the parameters of the WGuTII distribution approach the true values, with a simultaneous decrease in bias and root mean square error” (RMSE). The diminishing bias and RMSE with increasing sample size indicate improved accuracy in parameter estimation.

The outcomes of the model fittings, as presented in Tables 1, and 2 demonstrate that the WGuTII distribution exhibits the best fit for the considered datasets. “This conclusion is drawn based on its minimal log-likelihood and information statistics values. Figures 3 display the corresponding plots for dataset 2. The WGuTII distribution and the empirical data in figure 3 indicates the suitability of the model for accurately representing the datasets”.

8 Conclusion

This paper introduces the Weibull-Gumbel Type II distribution, “a novel lifetime distribution that serves as an extension of the standard Gumbel Type II distribution. The paper presents explicit mathematical expressions for key statistical properties, including the probability density function, cumulative density function, r th moment, moment generating function, survival function, hazard function, quantile function, and both the minimum and maximum order statistics of this new distribution. The study utilizes two parameter estimation methods, namely maximum likelihood estimation and maximum product of spacing estimation, to determine the values of the unknown parameters. To demonstrate the adaptability and versatility of the newly introduced lifetime distribution, the authors apply it to two real-life datasets. The analysis results indicate that, compared to other related distributions, the Weibull-Gumbel Type II distribution offers the most optimal fit. In conclusion, the paper recommends adopting the Weibull-Gumbel Type II distribution as a robust model for addressing complex datasets, expressing optimism about its potential for significant applications in the future.

9. Recommendation

Weibull generator “for modifying distributions was used in this study. Subsequent further research should consider using different generators to modify the baseline distributions and investigate their performance in terms of providing reasonable fit to different kind of data sets.

Also, biomedical data sets were considered in this research, it is recommended that data sets from different field such environmental and engineering should” be considered.

”.References

Alongy, H. M., Almetwally, E. M., Aljohani, H. M., Alghamdi, A. S. and Hafez, E. H. (2021). A new extended Rayleigh distribution with applications of COVID-19 data, *Results in Physics*, 23, Article ID 104012.

Al-Shomrani, A., Arif, O., Shawky, A., Hanif, S. and Shahbaz, M. Q., (2016). Topp-Leone family of distributions: Some properties and application, *Pakistan Journal of Statistics and Operation Research*. XII, 3, 443-451.

Anzagra, L., Sarpong, S. and Nasiru, S., (2020). Odd Chen-G family of distributions, *Annals of Data Science*, doi.org/10.1007/s40745-020-00248-2.

Arif, M., Khan, M., Aamir, M., Khalil, U., Bantan, R. A. R. and Elgarhy, M. (2022). Modeling COVID-19 Data with a Novel Extended Exponentiated Class of Distributions, *Journal of Mathematics*, Volume 2022, Article ID 1908161, 14 pages, <https://doi.org/10.1155/2022/1908161>

Bello, O. A., Doguwa, S. I., Yahaya, A. and Jibril, H. M. (2020). A type I half Logistic exponentiated-G family of distributions: Properties and application, *Communication in Physical Sciences*, 7(3): 147 – 163.

Bello, O. A., Doguwa, S. I., Yahaya, A. and Jibril, H. M. (2021). A type II half Logistic exponentiated-G family of distributions with applications to survival analysis, *FUDMA Journal of Sciences*, 5(3): 177-190.

Bjerkedal, T. (1960). Acquisition of resistance in guinea pigs infected with different doses of virulent tubercle bacilli, *American Journal of Hygiene*, vol. 72, no. 1, pp. 130-148.

Bourguignon, M., Silva, R. B and Cordeiro, G. M. (2014). The Weibull-G Family of Probability Distributions, *Journal of Data Science*, 12, 53-68.

Cordeiro, G. M., and de Castro, M., (2011). A new family of generalized distributions, *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 81, 7, 883–898.

Elgarhy, M., Muhammad, A. H., Gamze, O. and Muhammad, A. N. (2017). A new exponentiated extended family of distributions with applications, *Gazi University Journal of Science*, 30(3): 101 - 115

Gumbel, E. J. (1935). Les valeurs extremes des distributions statistiques, *Annales de l’Institut Henri Poincaré*, vol. 5, no. 2, pp. 115–158.

Gumbel, E. J. (1941). The return period of flood flows," *The Annals of Mathematical Statistics*, vol. 12, pp. 163–190.

Hassan, S. and Nassr, S.G. (2019). Power Lindley-G Family of Distributions, *Annals of Data Science*, 6: 189-210.

Ibrahim, S., Doguwa, S.I., Audu, I. and Jibril, H.M., (2020a). On the Topp Leone exponentiated-G Family of Distributions: Properties and Applications, *Asian Journal of Probability and Statistics*; 7(1): 1-15.

Ibrahim, S., Doguwa S. I., Audu, I. and Jibril, H. M., (2020b). The Topp Leone Kumaraswamy-G Family of Distributions with Applications to Cancer Disease Data, *Journal of Biostatistics and Epidemiology*, 6(1):37-48.

Modi, K., Kumar, D. and Singh, Y., (2020). A New Family of Distribution with Application on Two Real Data sets on Survival Problem, *Science and Technology Asia*, 25(1): 1-10.

Nadarajah, S. and Kotz, S. (2006). The exponentiated type distributions, *Acta Applicandae Mathematica*, vol. 92, no. 2, pp. 97–111.

Rasheed, N. (2020). A new generalized-G class of distributions and its applications with Dagun distribution. *Research Journal of Mathematical and Statistical Science*, 8(3), 1-13.

**ENTEĞRE BİYOİNFORMATİK ANALİZE DAYALI OLARAK KOLOREKTAL
KANSERDE ANAHTAR GENLERİN TANIMLANMASI**

**IDENTIFICATION OF KEY GENES IN COLORECTAL CANCER BASED ON
INTEGRATED BIOINFORMATICS ANALYSIS**

Esen ÇAKMAK¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi,

KSU, SHMYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8805-3315>

ÖZET

Kolorektal kanser, çeşitli kanser türleri arasında en önemli tümörlerden biridir. Genel olarak düşük sağkalım oranı nedeniyle, erken teşhis ve tanı için yeni tedavi stratejilerinin geliştirilmesi son derece önemli hale gelmiştir. Kolorektal kanserdeki anahtar genleri tanımlamak, bu genlerin hangi yollarda yer aldığını belirlemek, düzenleyici moleküllerle etkileşimlerini araştırmak bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Çalışmada, GEO veri tabanında kolorektal kanserli hastaları ait verilerden bazıları kullanılarak farklı ifade edilen genler (DEG) belirlenmiştir. Bu genler için gen ontolojisi ve KEGG yolağı analizleri yapılmış, protein-protein etkileşim ağları oluşturulmuştur. Cytoscape programı aracılığıyla protein-protein etkileşiminde en yüksek korelasyona sahip anahtar (hub) genler tespit edilmiş ve bu genlerin miRNA'lar ve transkripsiyon faktörleri gibi düzenleyici moleküllerle ilişkisi incelenmiştir. Biyoformatik analizler sonucunda, iki farklı mikroarray veri setinde örtüştüğü tespit edilen 107 DEG tanımlanmıştır. Bu DEG'ler arasında COL11A1, COL1A1, COL1A2, CXCL1, CXCL12, CXCL8, MMP1, MMP3, MMP7 ve SPP1 hub genler olarak öne çıkmıştır. hsa-mir-1-3p, hsa-mir-124-3p, hsa-mir-146-5p ve hsa-mir-335-5p en çok etkileşime giren miRNA'dır. GLIS2 (COL1A1 ve CXCL12) ve ZNF76 (COL1A1 ve CXCL1) transkripsiyon faktörlerini de anahtar genler ile en çok etkileşimde olan transkripsiyon faktörleridir. UALCAN veri tabanı ile yukarı regule olan COL11A1, COL1A2, COL1A2, CXCL1, MMP1, MMP3, MMP7 ve SPP1 genlerinin ve aşağı regule olan CXCL12 geninin ekspresyon seviyeleri doğrulanmıştır. Bununla birlikte, İnsan Protein Atlası veri tabanından alınan verilere göre normal ve tümör dokularında COL1A1, COL1A2, CXCL2, CXCL8, MMP3 ve MMP7 genlerin validasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tanımlanan ve valide edilen bu genler kolorektal kanserin tanı ve tedavisinde potansiyel anahtar genler olarak işlev görebilir.

Anahtar Kelimeler: Kolorektal kanser, biyoformatik analiz, anahtar genler

ABSTRACT

Colorectal cancer is one of the most important tumors among various types of cancer. The development of new treatment strategies for early detection and diagnosis has become extremely important due to the generally low survival rate. The aim of this study is to identify the key genes in colorectal cancer, to determine the pathways in which these genes are involved and to investigate their interactions with regulatory molecules. In this study, differentially expressed genes (DEG) were identified using some of the data of colorectal cancer patients in the GEO database. For these genes, gene ontology and KEGG pathway analyses were performed and protein-protein interaction networks were created. The key (hub) genes with the highest correlation in protein-protein interaction were identified through the Cytoscape programme and the relationship of these genes with regulatory molecules such as miRNAs and transcription factors was examined. As a result of bioinformatic analysis, 107 DEGs were identified that overlapped in two different microarray datasets. Among the DEGs, COL-11A1, COL-1A1, COL-1A2, CXCL-1, CXCL-12, CXCL-8, MMP-1, MMP-3, MMP-7 and SPP-1 emerged as hub genes. hsa-mir-1-3p, hsa-mir-124-3p, hsa-mir-146-5p and hsa-mir-335-5p are the most interacting miRNAs. GLIS2 (COL1A1 and CXCL12) and ZNF76 (COL1A1 and CXCL1) transcription factors are also the most interacting transcription factors with key genes. The expression levels of the upregulated COL11A1,

COL1A2, COL1A2, CXCL1, MMP1, MMP3, MMP7 and SPP1 genes and the downregulated CXCL12 gene were validated using the UALCAN database. In addition, COL1A1, COL1A2, CXCL2, CXCL8, MMP3 and MMP7 genes were validated in normal and tumor tissues according to the data obtained from the Human Protein Atlas database. According to the results obtained, these identified and validated genes may function as potential key genes in the diagnosis and treatment of colorectal cancer.

Keywords: Colorectal cancer, bioinformatic analysis, key genes

GİRİŞ

Kolorektal kanser (KRK) dünya çapında önde gelen malign tümörlerden biridir ve kansere bağlı ölümlerde ise üçüncü sırada yer almaktadır. KRK hastaları için mevcut tedavi yöntemleri arasında cerrahi, kemoterapi, radyoterapi ve hedefe yönelik tedavi yer almaktadır (Liu ve ark., 2023; Mortezapour ve ark., 2023). KRK hastaları için 5 yıllık sağkalım oranı erken evrelerde yaklaşık %90 iken, uzak metastazlı vakalarda %5'in altına düşmektedir (Park ve ark., 2017). Mevcut tedavi stratejilerindeki kısıtlamalar ve KRK'nın yüksek metastatik potansiyeli, hastalığın erken evrelerde tespit edilmesini engellemekte ve ölüm oranlarında artışa neden olmaktadır (Li ve ark., 2022). Bu nedenle, erken teşhis ve tanı için yeni tedavi stratejilerinin geliştirilmesi ve prognostik belirteçlerin tanımlanması, KRK patogenezi son derece önemli hale gelmiştir.

Son yıllarda, kanser genomisinde uygulanan mikroarray veri analizi ve biyoinformatik uygulamalar, yeni tedavi stratejilerinin geliştirilmesine ve kanser patogenezi için anahtar genlerin keşfedilmesine katkıda bulunmuştur (Çakmak 2022; Zhang ve ark., 2022). Anahtar genler, kanserin erken teşhisinde ve kişiselleştirilmiş kanser tedavisinde kilit rol oynamaktadır. Deneysel verilerin işlenmesine olanak tanıyan biyoinformatik uygulamalar, hastalıkların altında yatan moleküler mekanizmaların deşifre edilmesinde ve karmaşık fizyolojik olayların çözülmesinde güçlü bir potansiyele sahiptir (Cağlar ve ark., 2023).

Çok sayıda çalışma, biyoinformatik analizler yoluyla kolorektal kanserle (KRK) ilgili tanısal biyobelirteçleri keşfetmiştir. Bu biyobelirteçler, hücre çoğalması, farklılaşması, apoptoz ve metastaz dahil olmak üzere çeşitli fizyolojik ve patolojik süreçlerde düzenleyici rol oynadığı gösterilen genleri, kodlayan proteinleri, uzun kodlamayan RNA'ları (lcrRNA'lar) ve mikroRNA'ları içerir (O'Brien ve ark., 2020; Du ve ark., 2021). Bununla birlikte, KRK'nın moleküler mekanizması hala tam olarak aydınlatılmamıştır ve erken tanı ve tespit için potansiyel biyobelirteçlere hala ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada, kolorektal kanser tedavisi için yeni terapötik hedeflerin belirlenmesi amacıyla biyoinformatik analizler gerçekleştirilmiştir. GEO veri tabanından dört farklı veri kümesi seçilmiş ve diferansiyel olarak ifade edilen genler belirlenmiştir. Veri kümelerindeki örtüşen DEG'ler için Gen Ontolojisi (GO) fonksiyonel açıklama analizi ve Kyoto Genler ve Genomlar Ansiklopedisi (KEGG) yol zenginleştirme analizi yapılmıştır. Ardından, bir protein-protein etkileşim (PPI) ağı oluşturulmuş ve Cytoscape yazılımı kullanılarak kolorektal kanserle ilişkili merkez genler seçilmiştir. Hub genler ile miRNA'lar ve Transkripsiyon Faktörleri (TF'ler) gibi düzenleyici moleküller arasındaki ilişki tanımlanmıştır. Hub genlerinin aday biyobelirteçler olarak potansiyelini doğrulamak için gen ekspresyon seviyeleri analizi yapılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Veri Kaynağı ve İşleme

GEO (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/geo>), mikro dizileri, yeni nesil dizilemeyi ve diğer yüksek kapasiteli fonksiyonel genomik verileri arşivleyen ve serbestçe dağıtan uluslararası bir genomik veritabanıdır. Homo sapiens içindeki kolorektal kanser hücrelerinin mikroarray verilerini elde etmek için GEO veri tabanında "kolorektal" anahtar kelimesi kullanılarak bir arama yapılmıştır. İleri analiz için GSE21510 (rastgele seçilmiş 20 kanser dokusu ve 20 normal doku) ve GSE41258 (rastgele seçilmiş 20 kanser dokusu ve 20 normal doku) olmak üzere iki veri kümesi seçilmiştir.

GEO2R (www.ncbi.nlm.nih.gov/geo/geo2r), mikroarray veri setlerinde kanser ve sağlıklı dokular arasında diferansiyel olarak ifade edilen genleri (DEG'ler) tanımlamak için kullanılmıştır. DEG'lerin seçimi, $P < 0,05$ 'lik bir düzeltilmiş p-değeri kesimi ve $|\log_{2}FC|$ (log kat değişimi) > 2 olacak şekilde

ayarlanmıştır. Daha sonra, bu veri kümelerindeki örtüşen DEG'ler belirlenmiş ve Venny çevrimiçi aracı (<https://bioinfogp.cnb.csic.es/tools/venny/index.html>) kullanılarak Venn diyagramları çizilmiştir.

Gen Ontolojisi (GO) ve Yolak Analizi

Gen Ontolojisi (GO) ve Kyoto Genler ve Genomlar Ansiklopedisi (KEGG) yol zenginleştirme analizleri aracılığıyla örtüşen DEG'lerin potansiyel işlevlerini keşfetmek için DAVID çevrimiçi program (The Database for Annotation, Visualization, and Integrated Discovery) (<https://david.ncifcrf.gov/>) kullanılmıştır (Denis ve ark., 2003). Anlamlılık eşiği $P < 0.05$ olarak belirlenmiştir.

GO analizi, DEG'lerle ilgili moleküler fonksiyonları, biyolojik süreçleri ve hücrel bileşenleri tanımlamak için kullanılmıştır. Öte yandan, DEG'lerin referans yolaklarını incelemek için KEGG yolak analizi kullanılmıştır.

Protein-Protein Etkileşimi (PPI) ağının oluşturulması

Protein-Protein Etkileşimi (PPI) ağı, STRING (the Search Tool for the Retrieval of Interacting Genes) veritabanı (<https://string-db.org/cgi/>) kullanılarak DEG'ler için oluşturulmuştur. PPI Ağı, Cytoscape aracı (www.cytoscape.org) kullanılarak görselleştirilmiş ve güven puanı $> 0,4$ olan etkileşimler görselleştirme için tutulmuştur. Ek olarak, DEG'ler ağ içinde önemli bir rol oynayan (en yüksek > 5 derece) merkez (hub) genleri belirlemek için CytoHubba algoritması kullanılarak analiz edilmiştir.

Hub Genlerinin Düzenleyici Ağ Analizi

Hub genlerin transkripsiyonel ve post-transkripsiyonel düzenleyicilerini belirlemek için hub gen-miRNA ve hub gen-Transkripsiyon Faktörleri (TF) ağları oluşturulmuştur. Önemli miRNA'lar miTarBase veritabanından, TF'ler ise Encode veritabanından elde edilmiştir. Ağları oluşturmak için en fazla sayıda miRNA ve TF içeren etkileşimler seçilmiştir. Tüm analizler NetworkAnalyst programı (<https://www.networkanalyst.ca/>) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

UALCAN veri tabanında anahtar genlerin validasyonu

UALCAN (<http://ualcan.path.uab.edu/>) kanser genom atlası (TCGA) veritabanındaki verilerin derinlemesine analizi için yaygın olarak kullanılan bir web aracıdır (Chandrashekar et al., 2017). Bu program kullanılarak tümör ve normal kolorektal dokular arasındaki anahtar genlerin ekspresyon seviyeleri incelenmiştir.

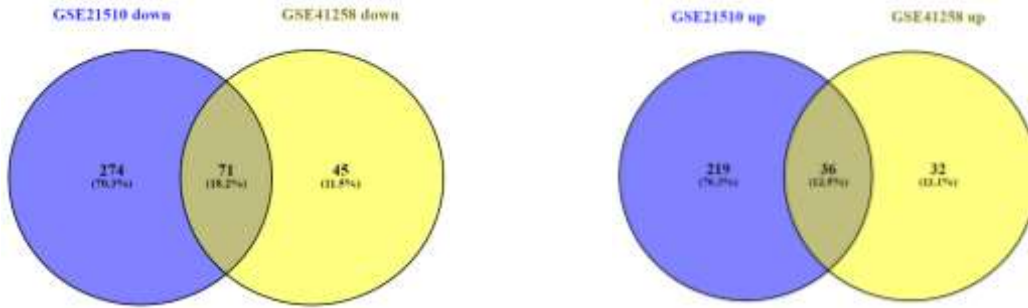
HPA veri tabanında merkez genlerin protein seviyeleri

Kolorektal kanserde tümör ve normal dokulardaki hub genlerinin protein seviyeleri, çeşitli insan dokularına özgü immünohistokimya tabanlı ekspresyon verilerini içeren Human Protein Atlas veritabanı (<https://www.proteinatlas.org/>) kullanılarak değerlendirilmiştir.

BULGULAR

Diferansiyel genlerin tanımlanması

Kolorektal kanserle ilgili iki farklı mikroarray veri setinde (GSE21510 ve GSE41258) toplam 40 kanser dokusu örneği ve 40 sağlıklı doku örneği analiz edilmiştir. GEO2R programı kullanılarak, her bir mikroarray veri setinde diferansiyel ifadeye sahip genler tanımlanmıştır. GSE21510 veri setinde 600 gen (345 aşağı regüle ve 255 yukarı regüle) ve GSE41258 veri setinde toplam 184 gen (116 aşağı regüle ve 68 yukarı regüle) diferansiyel ifadeye sahip olarak tespit edilmiştir. DEG'ler, iki mikroarray veri setinde de ortak olan genleri belirlemek için Venn programı kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 1). Mikroarray veri setinde, aşağı regüle edilen ve örtüşen toplam 71 DEG ve yukarı regüle edilen ve örtüşen 36 DEG tanımlanmıştır.



Şekil 1. İki farklı veri kümesinden ortak down regüle ve up regüle olan DEG'lerin Venn Diyagramı.

DEG'lerin Zenginleştirme Analizi

Kolorektal kanser dokularında örtüşen DEG'lerin ayrıntılı zenginleştirme analizleri DAVID çevrimiçi programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DEG'ler hücre dışı matriks organizasyonu, hücre yapışması, plazma zarı, hücre dışı bölge, çinko iyonu bağlanması ve oksidoredüktaz aktivitesi açısından zenginleşmiştir (Tablo 1). KEGG yol analizlerinde, esas olarak metabolik yollarda ve Sitokin-sitokin reseptör etkileşimi yollarında zenginleşmişlerdir. Analizlerde her bir kategori için en çok DEG sayısı içeren GO terimlerinden üçü seçilmiş ve ilgili genler arasında da en çok etkileşimde olan genler seçilmiştir.

Tablo 1. Kolorektal kanserde DEG'lerin GO ve KEGG yolak analizi

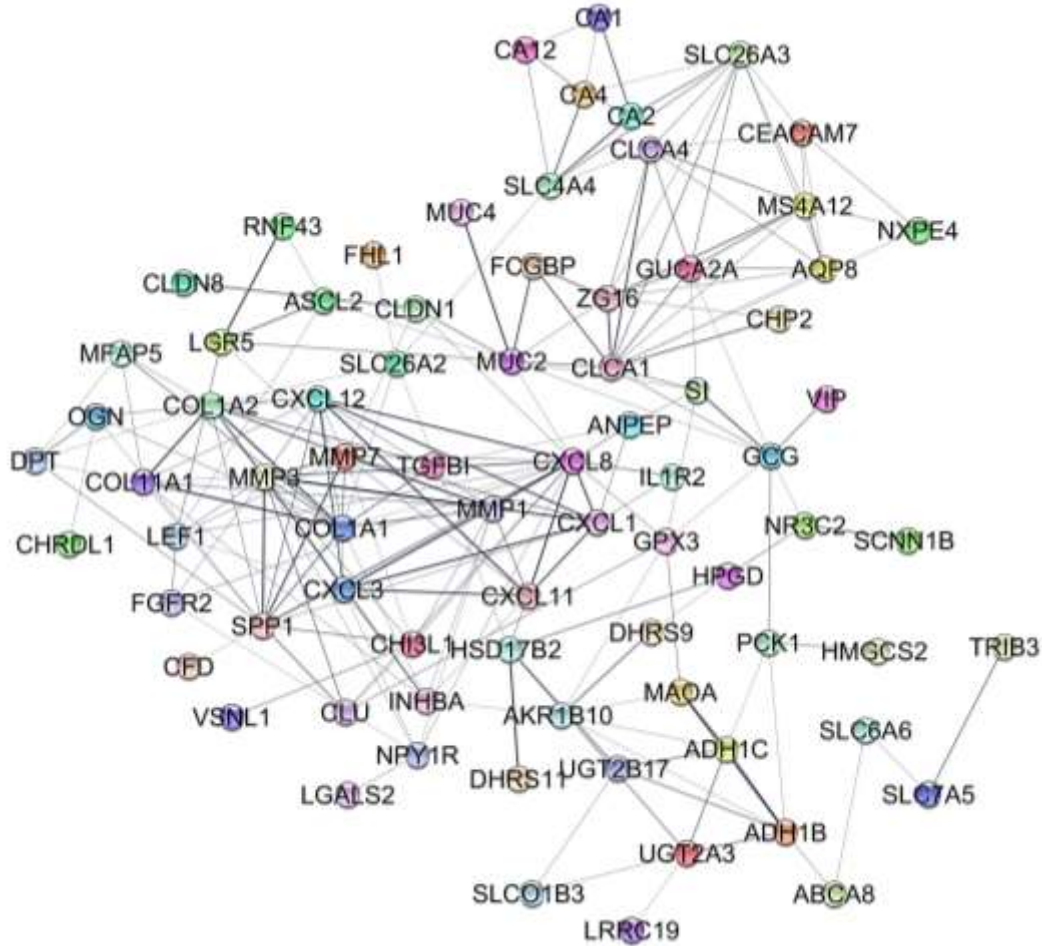
Kategori	GO Terimi	DEG sayısı	P-değeri	İlgili Genler
Biyolojik Süreç	Proteolizis	10	5,40E-04	ANPEP, CLCA1, CLCA4, CFD, DPEP1, MMP1, MMP28, MMP3, MMP7, UBD
	Hücre yapışması	9	8,30E-03	CXCL12, CDHR5, CLDN1, CLDN8, COL1A1, DPT, SPP1, SRPX, TGFBI, COL1A1, COL1A2, COL11A1, MMP1, MMP28, MMP3, MMP7, TGFBI
	Hücre Dışı Matris Organizasyonu	8	5,30E-05	
Hüresel Bileşen	Plazma Zarı	46	6,20E-05	ABCA8, ANPEP, CA12, CA2, CLCA4, CLDN1, DPEP1, IL1R2, SLC4A4, TGFBI, TRIB3
	Membranın Ayrılmaz Bileşeni	39	9,60E-03	ABCA8, UGT2A3, CDHR5, CA4, CLDN8, COL1A1, FGFR2, IL1R2, LGR5, MS4A12, SLC26A2
	Hücre Dışı Bölge	35	5,20E-10	COL11A1, CXCL1, CXCL12, CXCL8, CLCA4, GUCA2A, MMP7, SPP1, MMP3
Moleküler Fonksiyon	Çinko İyonu Bağlama	16	5,50E-05	ANPEP, ADH1C, CA1, CA12, CA2, MMP1, MMP7, MT1M, NR3C2
	Hücre Dışı Matris Yapısal Bileşeni	8	8,30E-06	CHI3L1, COL1A1, COL1A2, COL11A1, DPT, MFAP5, SRPX, TGFBI
	Oksidoredüktaz Aktivitesi	7	1,40E-03	HPGD, ADH1B, ADH1C, DHRS11, DHRS9, HSD17B2, MAOA
KEGG Yolakları	Metabolik yollar	19	3,50E-02	HMGCS2, ADH1B, CA1, CA12, CA2, CA4, GPX3, UGT2B15, PDE9A
	Safra salgısı	7	5,30E-05	UGT1A10, UGT2A3, UGT2B15, AQP8, CA2, SLC4A4, SLC01B3
	Sitokin-sitokin reseptör etkileşimi	7	2,40E-02	CXCL1, CXCL11, CXCL12, CXCL3, CXCL8, INHBA, IL1R2

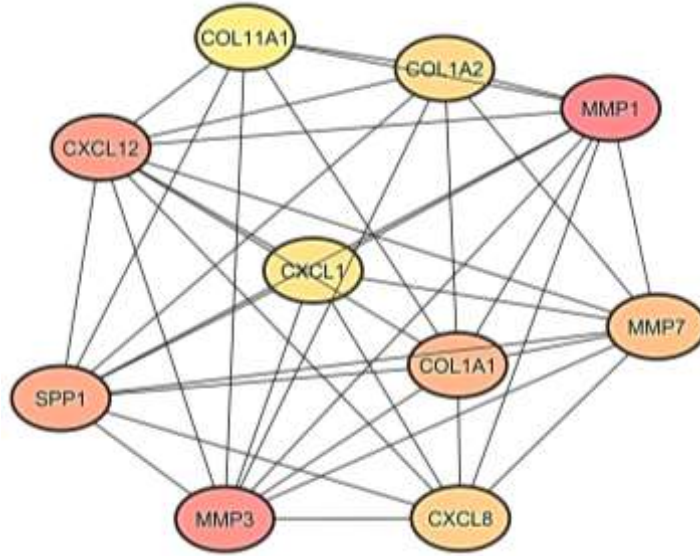
DEG'lerin Protein-Protein Etkileşim Analizi

Mikroarray veri setlerinde örtüşen ve diferansiyel ifadeye sahip toplam 107 gen (71 aşağı regüle ve 36 yukarı regüle) String programı kullanılarak PPI ağ analizine tabi tutulmuştur. Ağ, Cytoscape programı kullanılarak oluşturulmuş ve 77 düğüm ve 216 kenardan oluşmuştur (Şekil 2a). Bununla birlikte, Cytoscape programının CytoHubba uygulaması kullanılarak yüksek bağlantılı merkez genler belirlenmiştir. COL11A1, COL1A1, COL1A2, CXCL1, CXCL12, CXCL8, MMP1, MMP3, MMP7 ve SPP1 hub genler olarak tespit edildi ve hub genlerin ağda 10 düğüm ve 39 kenardan meydana geldi (Şekil 2b). Bu hub genler arasında CXCL12 aşağı regüle olurken, diğer hub genler yukarı regüle olmuştur. En çok etkileşimde olan genler ise CXCL12, MMP1, MMP3 ve SPP1 hub genleridir.

Merkez genlerin düzenleyici molekülleri

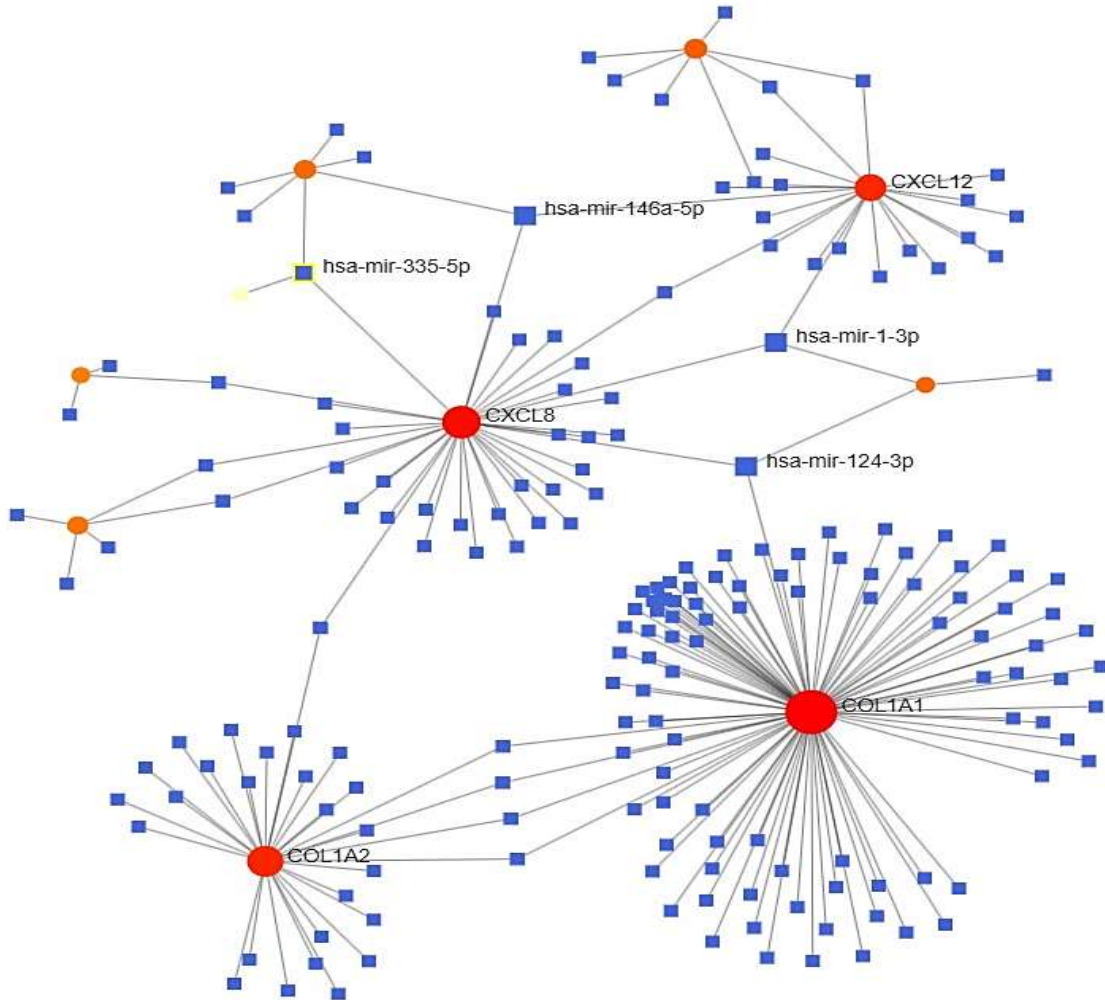
Hub genler için miRNA'lar ve TF'ler ile ayrı etkileşim ağları oluşturulmuştur (Şekil 3). Hub genler arasında COL1A1, CXCL8, COL1A2, CXCL12, MMP7 ve SPP1 genleri miRNA'larla en çok etkileşim gösteren genler olarak belirlenmiştir (Şekil 3a). hsa-mir-1-3p, hsa-mir-124-3p, hsa-mir-146-5p ve hsa-mir-335-5p en çok etkileşime giren miRNA olarak tanımlanmıştır. hsa-mir-1-3p, CXCL8, CXCL12 ve CXCL1 hub genleri ile etkileşim gösterirken, hsa-mir-146-5p ise CXCL8, CXCL12 ve SPP1 genleri ile etkileşim göstermiştir.

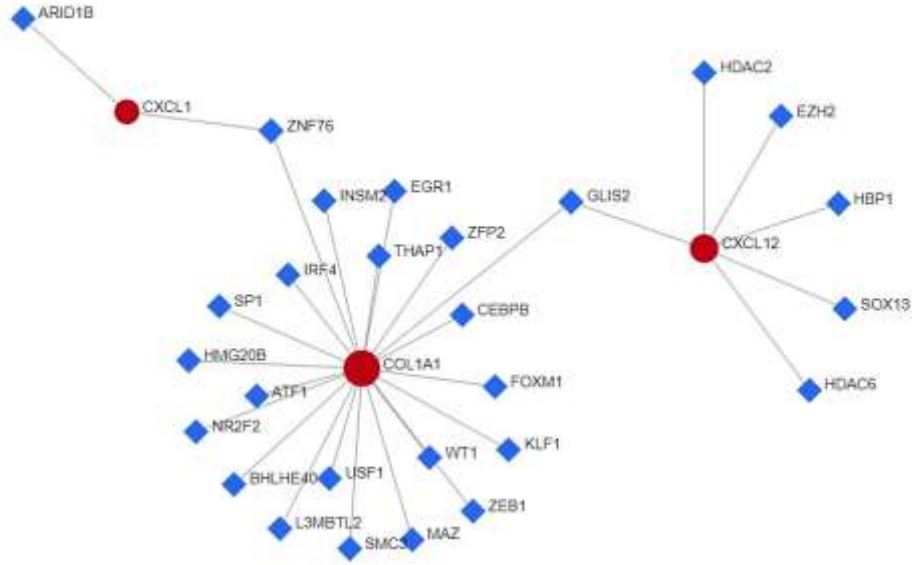




Şekil 2. Etkileşim ağları (a) PPI (Protein-Protein Etkileşimi) ağı. (b) Anahtar genlerin PPI ağı

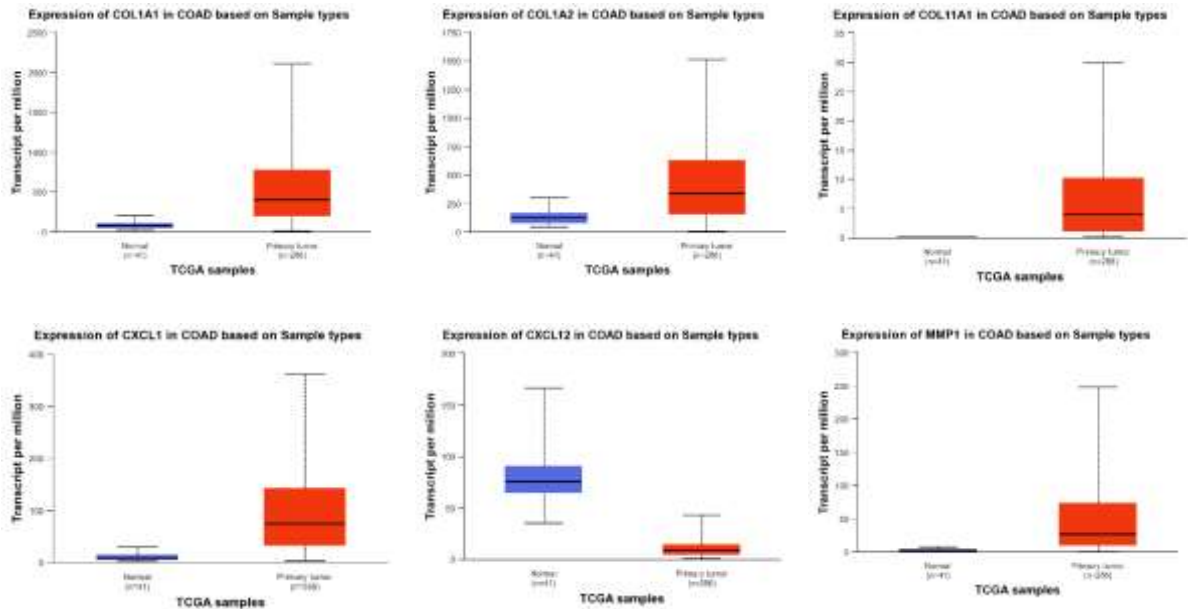
Transkripsiyon faktörleriyle en fazla etkileşime giren genler COL1A1, CXCL12 ve CXCL1 olarak bulunmuştur (Şekil 3b). GLIS2 (COL1A1 ve CXCL12) ve ZNF76 (COL1A1 ve CXCL1) transkripsiyon faktörlerini de en çok etkileşimde olan transkripsiyon faktörleridir.

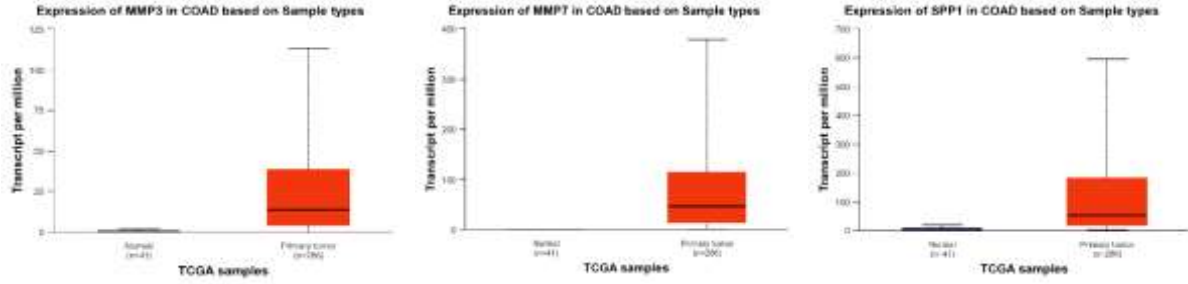




Hub genlerin ifade düzeylerinin valide edilmesi

UALCAN veritabanı aracılığıyla anahtar genlerin ekspresyon düzeyleri incelenmiştir. Kanser genom atlas veri setlerini kullanan UALCAN programında (TCGA) kolon adenokarsinom (COAD) hastalar (286 birey) ve sağlıklı bireyler (41) arasındaki genlerin ifade düzeyleri karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre COL11A1, COL1A2, COL1A2, CXCL1, MMP1, MMP3, MMP7 ve SPP1 genleri up regule olurken CXCL12 geninin down regule olduğu tespit edilmiştir. CXCL8 genine ait bir ekspresyon bilgisine rastlanmamıştır (Şekil 4). Elde edilen veriler bu çalışma ile uyumlu olup, anahtar genlerin ekspresyon seviyeleri böylelikle valide edilmiştir.

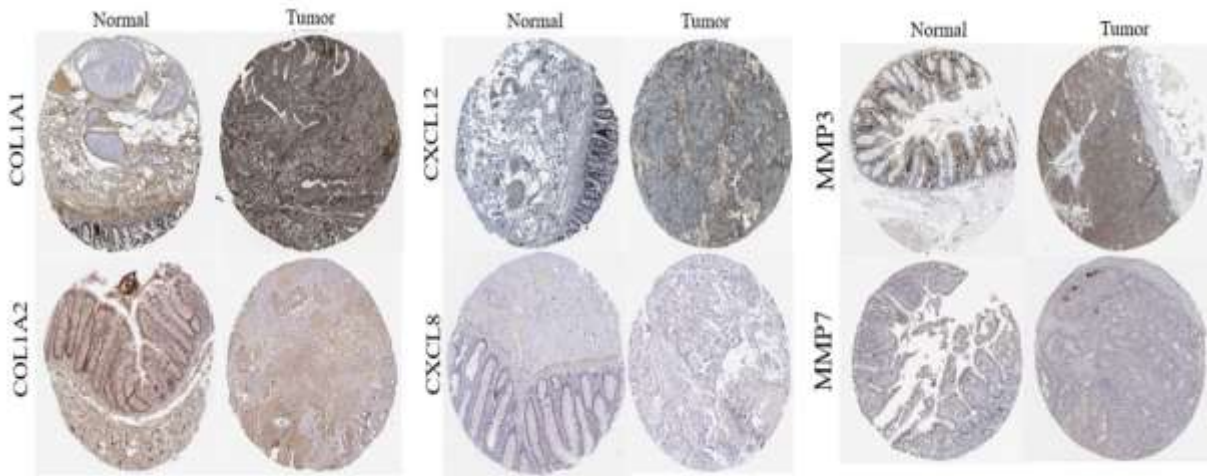




Şekil 4. Dokuz anahtar genin normal ve primer dokulardaki ekspresyon düzeyleri

HPA kullanılarak hub genlerinin doğrulanması

COL1A1, COL1A2, CXCL2, CXCL8, MMP3 ve MMP7 hub genlerinin ifade düzeyleri HPA (Human Protein Atlas) veritabanından alınan immünohistokimyasal boyama verileri kullanılarak doğrulanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. İnsan Protein Atlası veritabanından alınan immünohistokimyasal boyama verileri kullanılarak normal ve tümör dokularında altı merkez geninin doğrulanması.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Mikrodizi veri setleri kullanılarak biyoinformatik yaklaşımlar ile kanserde anahtar gen tespit etmek ve dolayısıyla altında yatan moleküler mekanizmayı incelemek hastalığın tanı ve tedavisinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Bununla birlikte, biyoinformatik analizler, deneysel uygulamaların zaman kaybı, ürün kaybı ve veri karmaşası gibi olumsuz durumları ortadan kaldırmakta ve deneysel uygulamalarda yol gösterici ön veriler sunabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda biyoinformatik analizlerin deneysel uygulamalar ile birlikte kullanıldığında hastalıkların moleküler mekanizmalarını aydınlatmak için oldukça umut verici olduğu görülmektedir (Cai ve ark., 2020; Huang ve ark., 2022).

Kolorektal kanser, özellikle karaciğer ve akciğer metastazına yatkın olan ve hastaların hayatta kalma prognozunu ciddi şekilde etkileyen oldukça kötü huylu bir tümördür (Yang ve ark., 2019). Tümör tanısı, tedavisi ve prognozuna odaklanan biyobelirteçlerle ilgili çalışmalar giderek artmış olsa da, hastaların prognozunu ayırt edebilecek güvenilir prognostik biyobelirteçlere hâlâ büyük ihtiyaç duyulmaktadır (Gong ve ark., 2020).

Mevcut çalışmada önemli bir kanser türü olan kolorektal kanserde etkili olan anahtar genler tanımlanmış, bu genlerin miRNA ve transkripsiyon faktörleri gibi düzenleyici moleküller ile ilişkisi belirlenmiş ve genlerin gen ontoloji ve KEGG yollarının hangisinde zenginleştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, anahtar genlerin ekspresyon düzeylerinin ve immunohistokimyasal boyama verileri ile protein düzeylerinin validasyonu yapılmıştır.

Biyoinformatik analizler sonucunda her iki veri kümesinde örtüşen 107 DEG tanımlanmıştır. Bu tanımlanan genlerin hücre dışı matris organizasyonu, hücre yapışması, plazma zarı, hücre dışı bölge, çinko iyonu bağlanması, metabolik yollarda ve sitokin-sitokin reseptör etkileşimi yollarında zenginleşmişlerdir. Çalışmada, COL11A1, COL1A1, COL1A2, CXCL1, CXCL12, CXCL8, MMP1, MMP3, MMP7 ve SPP1 genleri anahtar genler olarak tespit edilmiştir. Matris Metalloproteinazlar (MMP'ler) ailesi, KRK'nın başlatılmasında ve ilerlemede kritik bir rol oynamaktadır. MMP1, MMP2, MMP7 ve MMP9 dahil olmak üzere önde gelen MMP'ler KRK hastalarında tespit edilmiştir ve çoğunun ifadesi kötü prognozla ilişkilidir (Pezeshkian ve ark., 2021). MMP-3 protein ekspresyonu ile adenom-displazi-karsinom sekansı arasında pozitif bir ilişki bulunmuştur. Özellikle, yüksek dereceli displastik sapsız adenomatöz evre ve erken evre KRK koşullarının, MMP3'ün stroma ekspresyonuna dayalı olarak ayırt edilebileceğini bildirmişlerdir (Sipos ve ark., 2014). MMP-3, tümör başlangıcının ilerlemesini teşvik etmek için MMP-1, MMP-7 ve MMP-9 gibi diğer MMP'leri aktive edebileceği düşünülmektedir (Jin ve ark., 2006). Bağırsak hücre dışı matrisi (ECM) büyük ölçüde kolajenden oluşur ve kanserin gelişimi ve ilerlemesi üzerindeki önemini gösteren hücre bölünmesi, farklılaşma, çoğalma, göç, büyüme ve apoptozun düzenlenmesi için hayati öneme sahiptir (Patra ve ark., 2021). Hücre dışı matrisin minör fibriler kolajenini kodlayan bir gen olan COL11A1, malign tümörlerin gelişimini ve ilerlemesini düzenlemede kritik bir rol oynamaktadır. COL11A1'in kolorektal kanserde prognoz ve immün infiltrasyonu belirlemek için prognostik bir biyobelirteç olarak kullanılabileceğini bildirilmiştir (Wu ve ark., 2020). COL1A1 ve COL1A2 ekspresyonunun yukarı regülasyonu, seröz membran infiltrasyonu, lenfatik metastaz ve hematogen metastaz ile önemli ölçüde ilişkili olduğu ve kolon kanseri için aday teşhis biyobelirteçleri olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Liu ve ark., 2022). Bu sonuçlar mevcut çalışmadan elde edilen bulguları desteklemektedir.

Hsa-mir-124-3p, hsa-mir-335-5p, hsa-mir-1-3p ve hsa-mir-146-5p anahtar genler ile en çok etkileşimde olan düzenleyici molekülüdür. miR-124-3p'nin normal kolorektal dokularla karşılaştırıldığında KRK tümör dokularında aşağı regüle edildiği ve azalmış ekspresyonunun KRK hastalarının kötü prognozu ile ilişkili olduğu rapor edilmiştir (Roshani ve ark., 2021). Metastatik KRK hücrelerinde eksozomal miR-335-5p'nin, KRK metastazı için potansiyel bir terapötik hedef görevi görebilecek RASA1'i hedefleyip EMT'yi kolaylaştırarak KRK hücre istilasını ve metastazı desteklemektedir (Sun ve ark., 2021).

Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilen veriler KRK'nın ilerlemede rol oynayabilecek DEG'lerin bir biyoinformatik analizini sunmaktadır. Çalışma, moleküler mekanizmalar ve biyobelirteçlere ilişkin gelecekteki araştırmalar için yararlı hedefler sunmaktadır. Bununla birlikte, tanımlanan genlerin KRK'daki işlevini doğrulamak için daha fazla moleküler biyolojik deneye ihtiyaç vardır.

KAYNAKÇA

Caglar, H. O., & Duzgun, Z. (2023). Identification of upregulated genes in glioblastoma and glioblastoma cancer stem cells using bioinformatics analysis. *Gene*, 848, 146895.

Cai, X., Lin, L., Zhang, Q., Wu, W., & Su, A. (2020). Bioinformatics analysis of the circRNA-miRNA-mRNA network for non-small cell lung cancer. *Journal of International Medical Research*, 48(6), 0300060520929167.

Çakmak, E. (2022). A Bioinformatics Approach to Identify Potential Biomarkers in Non-Small Cell Lung Cancer. *Cumhuriyet Science Journal*, 43(1), 6-13.

Dennis, G., Sherman, B. T., Hosack, D. A., Yang, J., Gao, W., Lane, H. C., & Lempicki, R. A. (2003). DAVID: database for annotation, visualization, and integrated discovery. *Genome biology*, 4(9), 1-11.

Du, G., Yu, X., Chen, Y., & Cai, W. (2021). MiR-1-3p Suppresses Colorectal Cancer Cell Proliferation and Metastasis by Inhibiting YWHAZ-Mediated Epithelial-Mesenchymal Transition. *Frontiers in Oncology*, 11, 634596.

Gong, B., Kao, Y., Zhang, C., Sun, F., Gong, Z., & Chen, J. (2020). Identification of hub genes related to carcinogenesis and prognosis in colorectal cancer based on integrated bioinformatics. *Mediators of Inflammation*, 2020.

Huang, Y., Zhang, X., PengWang, Li, Y., & Yao, J. (2022). Identification of hub genes and pathways in colitis-associated colon cancer by integrated bioinformatic analysis. *BMC Genomic Data*, 23(1), 48.

- Jin, X., Yagi, M., Akiyama, N., Hirosaki, T., Higashi, S., Lin, C. Y., ... & Miyazaki, K. (2006). Matriptase activates stromelysin (MMP-3) and promotes tumor growth and angiogenesis. *Cancer science*, 97(12), 1327-1334.
- Li, M., Liu, Z., Song, J., Wang, T., Wang, H., Wang, Y., & Guo, J. (2022). Identification of down-regulated ADH1C is associated with poor prognosis in colorectal cancer using bioinformatics analysis. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 9, 791249.
- Liu, F., Wang, Y., Cao, Y., Wu, Z., Ma, D., Cai, J., ... & Chen, Q. (2023). Transcription factor B-MYB activates lncRNA CCAT1 and upregulates SOCS3 to promote chemoresistance in colorectal cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 374, 110412.
- Liu, S., He, B., & Li, H. (2022). Bisphenol S promotes the progression of prostate cancer by regulating the expression of COL1A1 and COL1A2. *Toxicology*, 472, 153178.
- Mortezapour, M., Tapak, L., Bahreini, F., Najafi, R., & Afshar, S. (2023). Identification of key genes in colorectal cancer diagnosis by co-expression analysis weighted gene co-expression network analysis. *Computers in Biology and Medicine*, 157, 106779.
- O'Brien, S. J., Bishop, C., Hallion, J., Fiechter, C., Scheurlen, K., Paas, M., ... & Galandiuk, S. (2020). Long non-coding RNA (lncRNA) and epithelial-mesenchymal transition (EMT) in colorectal cancer: a systematic review. *Cancer Biology & Therapy*, 21(9), 769-781.
- Park, Y. R., Kim, S. L., Lee, M. R., Seo, S. Y., Lee, J. H., Kim, S. H., ... & Kim, S. W. (2017). MicroRNA-30a-5p (miR-30a) regulates cell motility and EMT by directly targeting oncogenic TM4SF1 in colorectal cancer. *Journal of cancer research and clinical oncology*, 143, 1915-1927.
- Patra, R., Das, N. C., & Mukherjee, S. (2021). Exploring the differential expression and prognostic significance of the COL11A1 gene in human colorectal carcinoma: an integrated bioinformatics approach. *Frontiers in Genetics*, 12, 608313.
- Pezeshkian, Z., Nobili, S., Peyravian, N., Shojaee, B., Nazari, H., Soleimani, H., ... & Mini, E. (2021). Insights into the role of matrix metalloproteinases in precancerous conditions and in colorectal cancer. *Cancers*, 13(24), 6226.
- Roshani Asl, E., Rasmi, Y., & Baradaran, B. (2021). MicroRNA-124-3p suppresses PD-L1 expression and inhibits tumorigenesis of colorectal cancer cells via modulating STAT3 signaling. *Journal of cellular physiology*, 236(10), 7071-7087.
- Sipos, F., Germann, T. M., Wichmann, B., Galamb, O., Spisák, S., Krenács, T., ... & Muzes, G. (2014). MMP3 and CXCL1 are potent stromal protein markers of dysplasia–carcinoma transition in sporadic colorectal cancer. *European journal of cancer prevention*, 23(5), 336-343.
- Sun, X., Lin, F., Sun, W., Zhu, W., Fang, D., Luo, L., ... & Jiang, L. (2021). Exosome-transmitted miRNA-335-5p promotes colorectal cancer invasion and metastasis by facilitating EMT via targeting RASA1. *Molecular Therapy-Nucleic Acids*, 24, 164-174.
- Wu, Y., & Xu, Y. (2020). Clinical significance of COL11A1 and its effect on immune infiltration in colorectal cancer. Available at SSRN 3514645.
- Yang, G., Zhang, Y., & Yang, J. (2019). A five-microRNA signature as prognostic biomarker in colorectal cancer by bioinformatics analysis. *Frontiers in oncology*, 9, 1207.
- Zhang, Z., Peng, Y., Dang, J., Liu, X., Zhu, D., Zhang, Y., ... & Fan, H. (2023). Identification of key biomarkers related to epithelial-mesenchymal transition and immune infiltration in ameloblastoma using integrated bioinformatics analysis. *Oral Diseases*, 29(4), 1657-1667.