ULUSLARARASI TÜRK DÜNYASI FEN BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİK KONGRESİ

TURK-COSE 2021

ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ТҮРКІ ӘЛЕМІ ЖАРАТЫЛЫСТАНУ ЖӘНЕ ИНЖЕНЕРЛІК ҒЫЛЫМДАР КОНГРЕСІ

Эл аралык Түрк Дүйнөсүнүн Илим жана Инженердик Конгресси

International Turkic World Congress on Science and Engineering



III. INTERNATIONAL TURKIC WORLD CONGRESS on SCIENCE and ENGINEERING

BOOK OF PROCEEDINGS

June 14-15, 2021

Niğde Ömer Halisdemir University,
Niğde, TURKEY

ISBN: 978-975-8062-41-6

25 EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY

NIĞDE ÖMER HALİSDEMİR UNIVERSITY 1992

www.ohu.edu.tr/**turk-cose-tr** www.ohu.edu.tr/**turk-cose-kz** www.ohu.edu.tr/**turk-cose-kr** www.ohu.edu.tr/**turk-cose-en**

INTERNATIONAL TURKIC WORLD CONGRESS ON SCIENCE AND ENGINEERING

BOOK OF PROCEEDINGS

ISBN: 978-975-8062-41-6

EDITORS

Prof. Dr. Murat BARUT

Prof. Dr. Gulnara MERZADINOVA

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

Res. Asst. Alper EMLEK

Instructor Recep TETIR

14-15 June 2021, Nigde, Turkey

ORGANIZED BY

Niğde Ömer Halisdemir University, Turkey

L.N. Gumılyov Eurasıan Natıonal Unıversıty, Kazakhstan

Kyrgyz-Turkish Manas University, Kyrgyzstan

CONTENT

CONTROL, COMPUTER, ELECTRICAL, ELECTRONICS, AND MECHATRONICS ENGINEERING 9

A Sponge-Based Cryptographic Hash Function with Set of Internal Functions 10

About Choosing The Optimal S-Boxes 16

Обучение казахскому языку при помощи платформы «Revita» — из опыта работы 20

Testing of Methods with Synthetic Data: Logistic Regression and Likert Scale Example 28

Борбордук Азиядагы университеттерде Moodle платформасынын колдонулушу 36

Yapay Zeka Yöntemleriyle Üstyapı Performans Tahmini 44

Долбоорго багытталган окутуу ыкмасын "Программалык инженерия" сабагында колдонуу 51

Arduino Based Design and Control Of Railway Revolving Bridge 58

An Alternative Mixing Parameter Update Rule for Complex-Valued Collaborative Adaptive Filter Structures 66

Elektrikli Araçlar ve Dinamik Talep Cevabı İçeren Zaman Gecikmeli Yük Frekans Kontrol Sisteminin Kararlılık Bölgesini Oluşturan PI Denetleyici Kazançlarının Belirlenmesi 76

Alfa–Bağımlı Gürültülü Ortamlarda Ağırlıklandırılmış Meridian Filtrelerin Diferansiyel Gelişim Algoritması İle Optimizasyonu 88

Effects of Antenna Array on Throughput in 5G NR PDSCH 98

Modeling of Thermoelectric Generator with Ansys and Matlab/Simulink 109

Influence of Process Parameters on TWR İn Electrical Discharge Machining Of Cu-Based SMA: An Experimental Investigation 124

Adaptive Fading Extended Kalman Filter Based IM Drive İmproved with Feed-Forward Control of Load Torque 136

Asenkron Motorun Durum ve Parametre Kestirimi İçin Karma Uyarlamalı Genişletilmiş Kalman Filtresinin Tasarımı 146

Multiband Microstrip Bandpass Filter Design 157

Security Analysis of Artificial Noise Aided Massive MIMO Hybrid Precoding Architecture for mmWave communication 164

Mekânsal Verilerin Depolandığı İlişkisel Veritabanı Metin Arama İşleminde Sorgu Optimizasyonu 176

AGRICULTURAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES 185

Rehabilitation Of Degraded Shooting Range Soil With Iron Hydroxyl Phosphate, Lignin And Vachellia Nilotica L. Biochar: Assessment Through Heavy Metals Distribution In Barley And Soil Enzymatic Activities 186

Farklı Zambak (lilium spp.) Türlerinde İn Vitro Soğan Üretimi 209

Evaluation of Antibacterial Activitiy of Tea Tree Oil against Clavibacter michiganensis subsp. Michiganensis 223

Molecular Screening and Partial Characterization of N Segment of Tomato Spotted Wilt Orthotospovirus in Pepper Plants at Mersin Province 229

Patateste Potasyumun Yumru Kalitesi Üzerine Etkileri 238
Farklı Somatik Hücrelerle Kültüre Edilerek İn Vitro Koşullar Altında Üretilen Sığır Embriyolarının Dondurulması 247
Roles of Fish Skin Mucus as Antibacterial in Fish Culture 258
Sürdürülebilir-İzlenebilir Tarım: Tarım 4.0 266
Patateste Verim Esaslı Azotlu Gübre Yönetimi 270
ARCHITECTURE-CIVIL ENGINEERING 280
Көбікті шыны алу технологиясын оптимизациялау әдістерін тәжірбиелік зерттеулерді салыстыру. 281
Asidik Pomza İle Üretilen Alkali İle Aktive Edilmiş Hafif Harçların Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri 288
Tekerlek Basıncına Maruz Homojen Zeminlerde Gerilme Ve Deplasman Dağılımlarının Sınır Eleman Yöntemi İle Belirlenmesi 295
The Influence of Magnitude Recurrence Models of Fault Sources over the Seismic Hazard, Case for Marmara Region 306
Farklı Uçucu Kül, Alkali Aktivatör ve Kür Sıcaklığının Geopolimer Kompozit Malzeme Üretimine Etkisi: Ön Sonuçlar 316
Kalker Kumu İle Üretilmiş Diatomitli Harçların Özellikleri 329
BIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY 337
COVID-19 and Cardiovascular Involvement Physiopathology 338
О НЕОБХОДИМОСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА ГОРНОГО ТУННЕЛЯ АЛМАТЫ – ИССЫК-КУЛЬ 347
Covid-19 Vaccination, Homologous, Heterologous Prime Boosting or Enhanced Heterologous Immunoboosting 352
Радон-индукцияланған өкпе ісігі бар науқастардағы miR-19b-3p экспрессия деңгейін талдау 355
ВЛИЯНИЕ ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО СТРЕССА НА ПОКАЗАТЕЛИ ГЕМОСТАЗА УЧАЩИХСЯ 9-Х И 11-Х КЛАССОВ 362
Taşeli Platosu Ve Ermenek Vadisi (Antalya-Karaman-Mersin)'Den C12 Karesi İçin Yeni Kayıt Briyofitler 368
Bitki Biyoçeşitliliğinin Ex-Situ Korunmasında Biyoteknolojik Yaklaşımlar 381
Karınca Dağı (Pozantı-Adana)'ndan Adana Bölümü (6b) İçin Yeni Kayıt Damarlı Bitkiler 391
A Karyological Study on Nannospalax Ehrenbergi (Nehring, 1898) in Adana Province ... 403
Toxicity and Hypoglycaemic Activity of Picralima Nitida (Stapf) T. Durand & H. Durand . 407
Phytoplankton of Zab River in Northern Iraq 412
A Cytogenetic Study on Nannospalax Xanthodon in Adana (Kozan) Province 433
CHEMISTRY 437
Development of Molecular Imprinted Cryogel Membranes for Purification of Naringenin 438
Qaz Qarışıqlarının Adsorbsiya Prosesinin Sistem Analizinə Əsasən Araşdirilmasi 446
Investigation of cadmium's sorption ions by chelate sorbents 452

Optimization Method for Preparing Carboxymethyl Cellulose with High Viscosity from Different Factory Wastes 453

Effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the consistency and penetration time of cement paste 461

Hidroksil Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalitik Özellikleri 466

Hidroksil Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Nişasta Oksidasyonundaki Katalitik Özellikleri 477

Metoksi Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Nişasta Oksidasyonundaki Katalitik Özellikleri 486

Metoksi Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalitik Özellikleri 494

Evaluation of Inhibitor Activity of Syringa Vulgaris (Angiospermae) Extract on the Acidic Corrosion of Mild Steel 506

Araknid Kitininin Bazı Ağır Metallerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması Üzerine Etkilerinin İncelenmesi 515

Grafen Oksit, Manyetik Grafen Oksit ve Nikel Oksit/Grafen Oksit Kompozitlerinin Sentezlenmesi Ve Sulu Ortamda Bulunan Kadmiyum ve Kurşun İyonlarının Giderilmesine Uygulanması 522

Prediction of the Formation of Chlorine-Containing Substances during the Destruction of Sovol in a Gas-Liquid Medium with the Participation of Metal Oxides 530

ENVIRONMENTAL ENGINEERING 538

The Avifauna of Salt Lakes with Populations of the Crustacean Artemia Leach, 1819 in Northern Kazakhstan 539

Recovering of Indigo Dye from Denim Wastewater 547

Possible Effect of Increased CO_2, High Temperature and Drought As Climate Change Related Factors on Adaptation of Turkish Native Alfalfa Varieties 553

Air Pollution Status in Antalya (Turkey) before and during COVID-19 Pandemic in terms of PM10 and SO_2 558

Mikroplastiklerin Biyodegredasyonu ve Çevresel Yönleri 566

İki farklı karbon bazlı iletken malzemenin hayvan gübresinden üretilen biyogaz üzerindeki etkileri 573

Recycling Alternative for Waste Plastics: Wood Plastic Composite 580

Metals with Propargyl Compounds in an Aggressive Environment Reserch of Corrosion as İnhibitors 589

FOOD ENGINEERING 599

Antıoxıdant Actıvıty, Phytıc Acıd And Mıneral Content of Pasta Made From Lupın Flour and Resıstant Starch Supplemented Wıth Vıtal Gluten and/or Transglutamınase 600

Utilization of Edible Insects as Protein Source in Cereal-Based Foods 607

The Importance of Cold Chaın Logistics in Dairy Products 612

Applications of Gum Arabic as Edible Coatings in Food Industry 619

Кыргызстандын түштүк аймагындагы бадамдардын (Amygdalus communis L.) физикалык-химиялык өзгөчолүктөрү 624

Sürdürülebilir Protein Kaynakları: Bitki, Böcek, Yapay Et ve Tek Hücre Proteinleri 633

Mühliye (Corchorus olitorius) Bitkisine Farklı Kurutma Metotlarının Etkisi 641

Farklı Kurutma Yöntemlerinin ve Ön İşlemin Kuşkonmaz (Asparagus Officinalis) Dilimlerinin Renk Değerleri Üzerindeki Etkisinin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu 649

Fermente Artık Havuç Tozu İlavesinin Tarhana Fermantasyonunda Mikrobiyal Flora Üzerine Etkisi 661

Şeker Şurupları Üretimi, Gıdalarda Kullanımı ve Sağlık Üzerine Etkisi 670

Şalgam İçeceği Fermantasyonu Artık Ürünleri Olan Setik ve Şalgam Turpu Tozunun Tarhana Fermantasyonu Sırasında Mikrobiyal Değişim Üzerine Etkisi 679

GEOLOGICAL, GEOMATICS AND MINING ENGINEERING 689

Алматының сейсмикалық жағдайындағы ісінгіш топырақтардың орнықтылығын зерттеу әдістері 690

Волластониттин кристаллдарынын морфологиясы, гранулометриялык курамынын анын негизиндеги керамиканы алуудагы синтеринг кинетикасына таасири 699

Türkiye'de Kalsit ($CaCO_3$) Madenciliği ve Niğde Bölgesi Kalsitlerinin Endüstriyel Önemi 710

Mineral Endüstrisinde Kullanılan Titreşimli Değirmenler ve Uygulamaları 717

Atık Yumurta Kabuğunun Değerli Ve Kullanılabilir Ürünlere Dönüştürülebilirliği 730

Flood Monitoring and Detection using Ndwi and Ndvi Derived from PlanetScope Data... 738

Features Influencing Land Value Forecasting and Differences Between Value Maps According to MRA Method 747

Covıd-19 Salgın Döneminde İşletmeler İçin Ulaşım Ağında Uygun Tesis Yer Seçimi Analizi: Kargo Örneği 757

MECHANICAL, METALLURGICAL, AND MATERIALS ENGINEERING 765

Determining Heat Transfer Coefficients of 0.08 mm, 0.1 mm Diameter Wires in Wind Tunnel 766

Self-Scheduling Controller Via Multi-Objective Optimization for Longitudinal Motion of Aircraft 780

Bir Minibüs Modelinde Aerodinamik Direncin Numerik Olarak İyileştirilmesi 793

Cam küre ile dövülen AA7075 alaşımının mekanik ve yüzey özelliklerinin incelenmesi .. 806

Assessment of Natural Gas Based Trigeneration System for Automotive Industry: Energy and Economic Analysis 818

Seramik Yapıştırıcılarda Dolgu Malzemesi Olarak Perlitin Kullanılabilirliğinin Araştırılması 828

Effect of Pressure Increase Rate and Threshold Speed Parameters to Static Friction Forces in Pneumatic Cylinders 838

Evaluation of Cracking Pressure Ratio at Proportional Directional Control Valves for Different Valve Control Signals and Supply Pressures 849

Kürlenme İşleminin Kompozit Yapıların Doğal Frekansı Üzerine Etkisi 857

PHYSICS-MATHEMATICS 864

Асимптотическое разложение возмущенного решения общей трехточечной краевой задачи для линейных дифференциальных уравнений второго порядка 865

Method of Diophantus – al Khwarizmi: At the Joint of Ancient and Modern Time 873

Some family of integrable Riccati equations 881

Испытание эффективности твердотельного альфа-трекового детектора LR-115 type 2 для применения в радоновых исследованиях.....888

Willmore Function of Manheim Partner Curves in Euclidean 3-Space E^3 893

Focusing Capability of Cantor Fractal Based Optical Metamaterial 898

CONTROL, COMPUTER, ELECTRICAL, ELECTRONICS, AND MECHATRONICS ENGINEERING

A Sponge-Based Cryptographic Hash Function with Set of Internal Functions

Ruslan M. Ospanov, Yerzhan N.Seitkulov, Ainur Zheptisbayeva
L.N. Gumilyov Eurasian National University
ospanovrm@gmail.com

Abstract: The cryptographic hash function, as a cryptographic primitive, is the basis for creating effective tools of cryptographic protection of information to ensure information security in various information systems. Currently, the "Sponge" scheme is the most successful and promising way to build modern cryptographic hash functions. The purpose of this article is to build an example of a cryptographic hash function based on the “Sponge” scheme. The main and important component of the “Sponge " scheme is the internal function, which is a fixed-length transformation or permutation that operates with a fixed number of bits that make up the internal state of the function. The classic "Sponge" scheme and most of its modifications assume only one internal function. In this paper, we consider a modification of the “Sponge" scheme, which involves the use of a set of internal functions. The choice of one of the many internal functions is performed using the selection function. In this paper, we consider the implementation of the function of selecting an internal function from a given set for the modified scheme. The selection function is constructed for the case when the scheme specifies a set of three internal functions. Similarly, we can construct a selection function for the case of more than three internal functions using a cascade of demultiplexers. And finally, we consider an example of a modified sponge-based hash algorithm that specifies a set of internal functions.
Keywords: Cryptographic hash function, Scheme, Sponge, Internal function, Modification.

1. Introduction

A cryptographic hash function belongs to main and basic cryptographic primitives, such as symmetric block ciphers, stream ciphers, pseudorandom number generation, etc. It is the basis for creating effective tools of cryptographic protection of information to ensure information security in various information systems. Cryptographic hash functions are used in a huge number of applications, protocols, and schemes, such as password protection, digital signatures, message authentication, cipher text validation, proof of knowledge, pseudorandom number generators, key derivation functions, and others.

Currently, the most popular and promising scheme for constructing cryptographic hash functions is the “Sponge" scheme ("cryptographic sponge”) (Bertoni, Daemen, Peeters, Van Assche, 2007), (Bertoni, Daemen, Peeters, Van Assche, 2011). The "Sponge" scheme is a simple iterative scheme for constructing a cryptographic hash function based on some internal function f, which is a fixed-length transformation or permutation that operates with a fixed number of b bits that make up the so-called internal state S. And b = r + c. The value of r is called the bitrate, and the value of c is called the capacity. The internal state of S is first initialized to some fixed value. Then, after the corresponding padding and division of the message into r-bit fragments, all the r-bit fragments of the message are simply and iteratively processed by bitwise adding them to the r bits of the internal state, and then applying the b-bit function f. After all message blocks are processed by this "absorbing" process, r bits of the final hash value are sequentially output by extracting r bits from the internal state and then

applying the function f to it (the "squeezing" process). In this paper, we consider a modification of the “Sponge” scheme, which involves the use of a set of internal functions. According to this scheme, from a given set of internal functions, the internal function is selected using the selection function. We consider an example of a hash algorithm based on the modified scheme.

2. Modified “Sponge” scheme

To date, several dozen algorithms have been developed in the world according to the “Sponge” scheme of constructing the cryptographic hash function, as well as various modifications of the scheme have been developed. They use various methods of padding. Dozens variants of state initialization are implemented. As an internal function, many transformations and permutations are used. Currently, the “Sponge” scheme and its modifications are the most successful and promising ways to build modern cryptographic hash functions.

The paper (Wu, 2011) presents a cryptographic hash function JH (SHA-3 finalist), constructed according to a scheme that differs from the usual “Sponge” scheme in that message blocks are entered twice: first, as in “Sponge”, before calling the update function, and then on the opposite side of the internal state after this call. The same message block is entered both times. In (Guo, Peyrin, Poschmann, 2011), the PHOTON family of cryptographic hash functions is presented. It is constructed according to a scheme that slightly extends the “Sponge” scheme, allowing the number of r’ bits obtained during each iteration of the “squeezing phase” to differ from the bit rate of r. In (Andreeva, Mennink, Preneel, 2011), the “Parazoa” family of cryptographic hash functions constructed according to the scheme generalizing the “Sponge” scheme, is introduced. In (Saeb, 2012), a new scheme “Enhanced Sponge Function (ESF)” is proposed. This scheme involves the use of two internal permutation functions, in contrast to the classic “Sponge” scheme, which uses only one function. Shuffling between these two permutation functions is performed using a message-dependent key generated in a pseudo-random manner. Next, we will consider another new modification of the “Sponge” scheme (Ospanov, Seitkulov, Arapov, Yergalieva, 2020), (Ospanov, Seitkulov, 2020) which includes elements of the schemes discussed above. According to this scheme, the following transformations are performed on the input message:

1) An padding function is applied to the input message, as a result of which additional bits are added to the message, and the message is represented as a concatenation of blocks of a certain equal length r.

2) An initialization function is performed, i.e., filling in the initial value of some variable S, a bit sequence of some specific length, called a state.

3) The message injection function is applied to the state S and the first block of the message, as a result of which the value of the state S is converted.

4) From a given set of internal functions, the function f is selected using the selection function.

5) We apply the function f to the state S.

6) The message injection function is applied to the state S and the next block of the message, as a result of which the value of the state S is converted.

7) From a given set of internal functions, the function f is selected using the selection function.

8) We apply the function f to the state S.

9) Repeat steps 6, 7, and 8 until all message blocks are processed in this way.

10) From the state S, we get the first output block of length r' (not necessarily equal to r) using the extraction function.

11) From a given set of internal functions, the function f is selected using the selection function.

12) We apply the function f to the state S.

13) From the state S, we get the next output block of length r' using the extraction function.

14) From a given set of internal functions, the function f is selected using the selection function.

15) We apply the function f to the state S.

16) Repeat steps 13, 14, and 15 until the total length of all returned blocks is greater than or equal to the required length of the hash value.

17) A finalization function is applied to the resulting output blocks, resulting in the desired hash value.

3. Selection function

The classic “Sponge” scheme and most of its modifications assume only one internal function. The scheme discussed in the previous section provides for the use of many internal functions. The choice of one of the many internal functions is performed using the selection function.

The scheme proposed in (Saeb, 2012) provides for the use of two internal functions. The order of operation of these two internal functions as part of the entire scheme is determined using a message-dependent key generated in a pseudo-random way. The key bit is generated as follows: the Von Neumann corrector is applied to the input message, then the XOR corrector is applied to the resulting sequence of bits, and we get the key bit. Using the key bit, one of the two specified internal functions is selected as follows. The first r bits of the state S are sequentially being sent to the information input of one 1-2 demultiplexer, to the address input of which the key bit is being sent, and the remaining c bits of the state S are sequentially being sent to the information input of another 1-2 demultiplexer, to the address input of which the key bit is also being sent; then the function f0 is applied to the output bits (the converted state value) if the key bit is 0, or the function f1 is applied if the key bit is 1.

In this paper, we consider the case when the set of three internal functions Fi, i=0,1,2 is given in the scheme. The selection function is defined as follows.

The input message is divided into two parts. If the length m of the message is an even number, then it is divided into two parts of the same length, and if not even, then two parts with lengths [m/2]+1 and [m/2].

The first selection bit is generated. To do this, the von Neumann corrector is applied to the first part of the input message, i.e. the bits of the input message are considered in pairs: if there are two identical values in the pair, then the pair is discarded, if the bits are different, then only the first bit in this pair is written instead of the pair. Then the XOR corrector is applied to the result, i.e. all the bits of the resulting sequence are added modulo 2. The result is the first selection bit. Similarly, a second selection bit is generated by applying the von Neumann corrector and the XOR corrector to the second part of the input message.

The first r bits of state S are sequentially being sent to the information input of the first 1-2 demultiplexer, to the address input of which the first selection bit is being sent, and the remaining c bits of state S are sequentially being sent to the information input of the second 1-2 demultiplexer, to the address input of which the first selection bit is also being sent. If the selection bit is 0, then the output bits of the first 1-2 demultiplexer are being sent to the information input of the third 1-2 demultiplexer, to the address input of which the second selection bit is being sent, and the output bits of the second 1-2 demultiplexer are being sent to the information input of the fourth 1-2 demultiplexer, to the address input of which the second selection bit is also being sent. Next, the internal function F0 will be applied to the output r+c bits if the second selection bit is 0, or the internal function F1 will be applied if the second selection bit is 1. If the first selection bit is 1, then the internal function F2 will be applied to the r+c bits obtained at the output.

Similarly, we can construct a selection function for the case of more than three internal functions using a cascade of demultiplexers.

4. Modified sponge-based hash function

Next, consider an example of a modified sponge-based hash algorithm that specifies a set of internal functions. According to this algorithm, the following transformations are performed on the input message:

1) An padding function is applied to the input message, as a result of which additional bits are added to the message, and the message is represented as a concatenation of blocks of a certain equal length r.

The padding function is defined as follows. To the input message (on the side of the least significant bit), one bit 1 is added, followed by the minimum number of bits 0 and at the end one bit 1, so that the length of the result is a multiple of the block length. Moreover, at least 2 bits are added to the message and no more than the number of bits equal to the length of the block plus one.

2) An initialization function is performed, i.e., filling in the initial value of some variable S, a bit sequence of some specific length b, called a state.

The initialization function is defined as follows. The initial state value is b-80 bits 0, followed by an 80-bit representation of the word “ТАҢБА” in UNICODE (0...0 0000 0100 0010 0010 0000 0100 0001 0000 0000 0100 1010 0010 0000 0100 0001 0001 0000 0100 0001 0000).

3) The message injection function is applied to the state S and the first block of the message, as a result of which the value of the state S is converted.

The message injection function is defined as follows. The XOR operation is performed bitwise between the first r bits of the state S and the first block. And then we replace the first r bits of the state S with the result of this operation.

4) From a given set of internal functions, the Fi function is selected using the selection function discussed in the previous section. The selection bits are inverted.

5) The selected internal function Fi is applied to the state S.

6) The message injection function is applied to the state S and the next message block, as a result of which the value of the state S is converted.

7) From a given set of internal functions, the Fi function is selected using the selection function.

8) The selected internal function Fi is applied to the state S.

9) Steps 6, 7, and 8 are repeated until all message blocks are processed in this way.

10) From the state S, we get the first output block of length r' (not necessarily equal to r) using the extraction function.

The extraction function is defined as follows. The first r' bits of the S state form the output block.

11) From a given set of internal functions, the Fi function is selected using the selection function.

12) The selected internal function Fi is applied to the state S.

13) From the state S, we get the next output block of length r' using the extraction function.

14) From a given set of internal functions, the Fi function is selected using the selection function.

15) The selected internal function Fi is applied to the state S.

16) Steps 13, 14, and 15 are repeated until the total length of all returned blocks is greater than or equal to the required length of the hash value.

17) A finalization function is applied to the resulting output blocks, resulting in the desired hash value.

The finalization function is defined as follows. The first n bits of the resulting sequence form a hash value.

5. Conclusion

In this article, we have considered a new modification of the “Sponge” scheme. The classic “Sponge” scheme and most of its modifications assume only one internal function. The scheme discussed in this article provides for the use of many internal functions. The choice of one of the many internal functions is performed using the selection function. In this paper, we have considered the implementation of the function of selecting an internal function from a given set for the modified scheme. The selection function is constructed for the case when the scheme specifies a set of three internal functions Fi, i=0,1,2. The choice of one of these three internal functions as part of the entire scheme is determined using message-dependent selection bits generated in a

pseudo-random manner. Similarly, we can construct a selection function for the case of more than three internal functions using a cascade of demultiplexers. And finally, we have considered an example of a modified sponge-based hash algorithm that specifies a set of internal functions.

Acknowledgement

This work was carried out with the financial support of the MDDIAI grant funding, No. AP06851124.

References

- Andreeva, E., Mennink, B., Preneel, B. (2011). The Parazoa Family: Generalizing the Sponge Hash Functions. IACR Cryptology ePrint Archive, Report 2011/028, 2011. [Online]. Available at: https://eprint.iacr.org/2011/028 (Accessed 20 Apr. 2021).
- Bertoni, G., Daemen, J., Peeters, M., Van Assche, G. (2007). Sponge Functions. In: Ecrypt Hash Workshop. [Online]. Available at: https://www.researchgate.net/publication/242285874_Sponge_Functions (Accessed 20 Apr. 2021).
- Bertoni, G., Daemen, J., Peeters, M., Van Assche, G. (2011). Cryptographic sponge functions. Version 0.1. [Online]. Available at: https://keccak.team/files/CSF-0.1.pdf (Accessed 20 Apr. 2021).
- Guo, J., Peyrin, T., Poschmann, A. (2011). The PHOTON family of lightweight hash functions. Advances in Cryptology - CRYPTO 2011, Springer, 2011, pp.222-239.
- Ospanov, R.M., Seitkulov, Y.N., Arapov, N.K., Yergalieva, B.B. (2020). Modification of the SPONGE scheme for constructing cryptographic hash functions. Bulletin of KazNITU, 2020, № 5 (141), 2020, pp.520-525. (in Russian)
- Ospanov, R.M., Seitkulov, Y.N. (2020). Cybershield: On various implementations of the "Sponge" scheme for constructing cryptographic hash functions. In: Materials of the International scientific and practical Web-conference „Military-technical support for the activities of the armed forces: world experience and development trends“. Nur-Sultan, Publishing house of NDU, 2020, pp. 305-308. (in Russian)
- Saeb, M.M. (2012). An Enhanced Sponge Function (ESP). International Journal of Computer Science & Communications Security IJCSCS, July 2012. [Online]. Available at: https://www.researchgate.net/publication/230646378_An_Enhanced_Sponge_Function_ESP (Accessed 20 Apr. 2021).
- Wu, H. (2011). The Hash Function JH. [Online]. Available at: https://www3.ntu.edu.sg/home/wuhj/research/jh/jh_round3.pdf (Accessed 20 Apr. 2021).

About Choosing The Optimal S-Boxes

Banu B. Yergaliyeva, Ruslan M. Ospanov, Kuandyk A. Niyazaliyev, Nurlan N. Tashatov, Dina Zh. Satybaldina
Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan
ergalieva_banu@mail.ru

Abstract: S-boxes are one of the main components that determine the nonlinearity of the encryption transformation and the level of security of modern symmetric cryptographic algorithms. In this article criteria for optimal S-boxes and methods for obtaining optimal S-boxes are considered. The analysis of the criteria and methods will make it possible to build the most efficient algorithm for generating optimal S-boxes.
Keywords: S-box, Substitution box, Optimal S-box, Criteria, Cryptographic algorithm.

1. Introduction

S-boxes (substitution block, s-box, substitution box) are one of the main components that determine the nonlinearity of the encryption transformation and the level of security of modern symmetric cryptographic algorithms. When designing many symmetric block encryption algorithms, S-boxes are often chosen for the purpose of implementing confusion in the cipher. Thus, the cryptographic security of ciphers strongly depends on the cryptographic properties of S-boxes. S-boxes are substitutions that map an n-bit input block to an m-bit output block. Widely used in block ciphers and the most interesting subclass of substitutions are bijective (also called permutations). To protect cryptographic algorithms from various types of attacks, S-boxes must meet a number of criteria. Due to the large number of existing criteria, their inconsistency or partial interdependence, it is problematic to form an S-box that has all the known specified properties. Therefore, in practice, S-boxes are used that meet the main criteria essential for a particular symmetric algorithm. Such S-boxes are usually called optimal.

2. Criteria for optimal S-boxes

The optimal S-box criteria can be set for an entire class of cryptographic algorithms, as well as set for a single cryptographic primitive. When selecting S-boxes for new ciphers, the main criteria are non-linearity and differential uniformity. Differential uniformity is an indicator of resistance against differential attack. The smaller is this indicator, the better is the S-box's resistance against differential attack. For example, for 8-bit substitutions, the optimal values of differential uniformity are no more than 8. Non-linearity is an indicator of resistance against a linear attack. The higher is this indicator, the better is the S-box's resistance against linear attack. The optimal values for 8-bit substitutions are at least 100. Algebraic degree and algebraic immunity are indicators of resistance against algebraic attacks. In the case of 8-bit substitutions, the optimal values of the algebraic degree are at least 7, and the maximum value of the algebraic immunity is 3 for 441 equations. And in the case of substitutions of 4 in 4 bits, the criterion of algebraic immunity does not play a big role, since they can be described by a system of equations of the second degree. But at the same time, it cannot be equal to 1. Another criterion is the absence of cycles of length 1, i.e. fixed points, and also opposite fixed points. The number of these fixed points and opposite fixed points should be kept as low as possible to provide resistance against statistical attack, to prevent leakage in any statistical cryptanalysis. There are many other criteria. For

example, robustness, randomness, balancing, strict avalanche criterion, linear approximation, algebraic complexity, completeness, diffusion order, bit independence criterion, correlation, propagation characteristic, majority logic criterion, transparency order are some S-box properties that are important to analyze in order to resist against cryptanalysis. Most of the criteria have not yet been proven to be necessary. Many of them are not applicable to block ciphers, but at the same time they are used in stream ciphers. The properties of S-boxes of DES and GOST 28147 block ciphers are not relevant today. Modern criteria are focused on protection against existing types of cryptanalysis: linear, algebraic, and various variations of differential. Another criterion is related to whether substitutions belong to different equivalence classes of vector Boolean functions. This criterion is only applicable if the algorithm uses more than one non-linear replacement node. Many studies show that there are probably no perfect S-boxes. Therefore, the concept of optimal S-box was introduced, the criteria of which are determined for a specific cryptographic algorithm or class of cryptographic algorithms) and are optimal from the point of view of protection against existing types of attacks.

3. Methods for obtaining optimal S-boxes

Generating optimal S-boxes is a time-consuming task. Existing methods for obtaining S-boxes can be divided into three main areas: algebraic constructions, pseudorandom generation, and a heuristic approach.

In the first approach, S-boxes are designed according to some proven mathematical relations and principles. The most well-known representatives of this approach are bijective (n × n) S-boxes (permutations) based on inversion in a finite field GF (2^n). They are the best S-boxes found and at the same time optimal with respect to most of the desired criteria. For example, an S-box in AES is an S-box that has high algebraic degree - 7, high nonlinearity - 112, low autocorrelation - 32, and low differential uniformity – 4. In (Nizam Chew, Ismail, 2020), a construction based on a linear fractional transformation and a permutation function is proposed. In (Zahid, Arshad, 2019), a method for designing S-boxes based on the use of cubic polynomial mappings is considered. In (Altaleb, Saeed, Hussain, Aslam, 2017), (8 × 8) S-boxes based on the projective general linear group PGL(2, GF(2^8)) over the Galois field GF(2^8) are synthesized. There are many other algebraic methods for generating substitutions, for example, (Hussain, Jamal, Shah, Hussain, 2020), (Gao, Idrees, Zafar, Rashid, 2020). Although such S-boxes are often preferred because of their excellent cryptographic properties, there are some problems related to their simple algebraic structure and possible future vulnerability to algebraic attacks. In addition, the number of these S-boxes is small, and they are all affine equivalent.

The second approach consists in constructing S-boxes from a table of random numbers and then checking its correspondence. This approach is doomed to failure from the very beginning, since most of the cryptographic criteria you are looking for often contradict each other, which significantly reduces the number of S-boxes that are good for all criteria, and reduces the probability of selecting good S-boxes.

The third approach involves iterative improvement of an S-box or a whole set of S-boxes with respect to one or more properties. Unlike algebraic constructions, heuristic methods are able to create large sets of S-boxes, since they use direct search methods. Most often, the cryptographic properties of S-boxes obtained using heuristic algorithms are not as good as those of algebraically constructed S-boxes. However, in

recent years, the difference between these properties has become increasingly indistinguishable. The latter is achieved using some specific heuristic methods, such as the method of search by hill climbing, the method of simulated annealing, genetic algorithms, or various combinations of them. Although most of the methods described give good results for constructing bijective S-boxes based on only one of the main criteria, this becomes much more complex when both non-linearity and differential uniformity must be considered simultaneously. A known method for generating highly nonlinear S-boxes based on gradient descent (Kazymyrov, 2013) requires the sequential application of several criteria for each generated substitution. In (Rodinko, Oliynykov, Gorbenko, 2017), an improvement of this method is presented by selecting the appropriate order of criteria application, which reduces the required computing power for generating S-boxes. In (Ivanov, Nikolov, Nikova, 2015), a heuristic method for generating large sets of (n × n) bijective S-boxes with a good combination of target properties, such as high nonlinearity, high algebraic degree, low differential uniformity, and low autocorrelation, based on the use of a specific artificial immune algorithm in combination with a modification of the hill climbing method for S-boxes is proposed. In (Gorbenko, Kuznetsov, Gorbenko, Pushkar'ov, Kotukh, Kuznetsova, 2019), the prospects for further research in order to improve heuristic methods for the synthesis of random S-boxes are substantiated. In (Easttom, 2018), a generalized methodology for designing and testing S-boxes for symmetric ciphers is described. This methodology includes the application of three well-established tests that should be used to design or test each S-box. The study also shows that at least some mathematical methods for designing S-boxes, while safe, are no more secure than non-mathematical methods, but are more computationally intensive.

4. Conclusion

Thus, the current issue is the analysis of the existing criteria for S-boxes and a reasonable choice of the necessary set of criteria for specific cryptographic algorithms or classes of cryptographic algorithms; search and develop theoretically based effective practical methods for obtaining optimal S-boxes that provide high indicators of security in symmetric cryptographic algorithms. The analysis of the criteria and methods will make it possible to build the most efficient algorithm for generating optimal S-boxes. As a future work, an analysis of the existing criteria that S-boxes must meet will be carried out, and a reasonable selection of a set of criteria for optimal S-boxes will be made.

Acknowledgement

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09258274).

References

- Nizam Chew, L.C., Ismail, E.S. (2020). S-box Construction Based on Linear Fractional Transformation and Permutation Function. Symmetry 2020, 12, 826.
- Zahid, A.H., Arshad, M.J. (2019). An Innovative Design of Substitution-Boxes Using Cubic Polynomial Mapping. Symmetry 2019, 11, 437.
- Altaleb, A., Saeed, M.S., Hussain, I., Aslam, M. (2017). An algorithm for the construction of substitution box for block ciphers based on projective general linear group. AIP Advances. 2017, 7, 035116

- Hussain, S., Jamal, S. S., Shah, T., Hussain, I. (2020). A Power Associative Loop Structure for the Construction of Non-Linear Components of Block Cipher. IEEE Access, vol. 8, pp. 123492-123506.
- Gao, W., Idrees, B., Zafar, S., Rashid, T. (2020). Construction of Nonlinear Component of Block Cipher by Action of Modular Group PSL(2, Z) on Projective Line PL(GF(28)). IEEE Access, vol. 8, pp. 136736-136749.
- Kazymyrov, O.V. (2013). Methods and tools of generating nonlinear replacement nodes for symmetric cryptoalgorithms. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, specialty 05.13.21-information security systems. Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv, 2013. (in Russian)
- Rodinko, M., Oliynykov, R., Gorbenko, Y. (2017). Optimization of the high nonlinear s-boxes generation method. Tatra Mountains Mathematical Publications, Mathematical Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 2017, Volume 70: Issue 1, pp. 93-105.
- Ivanov, G., Nikolov, N., Nikova, S. (2015). Cryptographically Strong S-Boxes Generated by Modified Immune Algorithm. In: Pasalic E., Knudsen L. (eds) Cryptography and Information Security in the Balkans. BalkanCryptSec 2015. Lecture Notes in Computer Science, vol 9540. Springer, Cham. 2016, pp 31-42.
- Gorbenko, I., Kuznetsov, A., Gorbenko, Y., Pushkar'ov, A., Kotukh, Y., Kuznetsova, K. (2019). Random S-Boxes Generation Methods for Symmetric Cryptography. In: 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON), Lviv, Ukraine, 2019, pp. 947-950.
- Easttom, C. (2018). A generalized methodology for designing non-linear elements in symmetric cryptographic primitives. In: 2018 IEEE 8th Annual Computing and Communication Workshop and Conference (CCWC), Las Vegas, NV, 2018, pp. 444-449.

Обучение казахскому языку при помощи платформы «Revita» — из опыта работы

Annel Baktybayeva[1], Roman Yangarber[2]
[1]Kazakh National Medical University named after S.D. Asfendiyarov (Kazakhstan)
[2]University of Helsinki (Finland)
Baktybayeva.a@kaznmu.kz , Roman.Yangarber@helsinki.fi

Abstract: We describe the application of a CALL (computer-aided language learning) system to Kazakh, a major Turkic language, in a university setting. The system aims to support learners toward advanced levels of proficiency through continual detailed assessment of the learner's progress, based on an unlimited variety of linguistic exercises. The paper reports the experimental setup, as well as initial results, and suggests directions for further development and improvements.
Keywords: Kazakh, Language learning, Intelligent tutoring systems, CALL, Computer-assisted language learning, Artificial intelligence

Введение

Современным инструментом модернизации казахстанского образования является обучение посредством CALL (Computer Assisted Language Learning — компьютерных технологий для изучения языка). На сегодняшний день преподавание казахского языка включает в себя множество различных технологий обучения, такие как активные методы обучения, проблемные методы, игровые технологии, а также обучение в электронной-образовательной среде. Но как показывает педагогическая практика, разработка результативных методов обучения языку во многом остается малоэффективным. Об этом свидетельствуют факты. Так, к примеру, по данным статистики только 39% населения Казахстана свободно говорит, читает и пишет на казахском языке. Но владеют профессиональной лексикой только 21,4%. Совсем не владеют казахским языком 8,8% населения, среди них 30,1% русских, 11,8% других этносов и 0,5% казахов [Иванов, 2019].

С одной стороны, во многом улучшению данной ситуации по изучению казахского языка, по нашему мнению, способствует обучение посредством CALL-технологий. С другой, важным показателем развития информационного общества является средний показатель числа абонентов 10,8 единиц, имеющих фиксированный доступ в Интернет, который составляет в развитых странах 29, в развивающихся 7,1. По данным комитета статистики Министерства национальной экономики, в 2018 году в Казахстане показатель числа абонентов, имеющих фиксированный доступ в Интернет, составлял 13 единиц [Вечкинзова Е.А. и др., 2019]. Исходя из этого, считаем, что актуальность статьи обусловлена анализом современной практики использования одного из эффективных методов обучения языку посредством системы «Revita», что будет постепенно способствовать ускорению обращения педагогического сообщества к современной лингводидактике, основанной на передовых знаниях и технологиях. Работа над системой «Revita» изначально концентрировалась на финском языке и родственным ему языках, но в настоящий момент она расширяется с целью охватить также другие языки, востребованные в образовательных системах коллег разработчиков проекта «Revita» [Katinskaia и др.,2018].

Данному вопросу посвящено значительное количество исследований, которые вошли в теоретическую основу настоящей статьи. Научно-методической проблеме о необходимости применения новых технологий в обучении языкам, организации творческой самостоятельной деятельности студентов-нефилологов были рассмотрены в исследованиях Н.Д. Арутюновой [Арутюнова,1988], И.Л. Бим [Бим,2001], В.Г. Костомарова [Костомаров,1996], О.Д. Митрофановой [Митрофанова, 1985], А.А. Леонтьева [Леонтьев,1984], Е.И. Пассова [Пассов, 1991], С.Ф. Шатилова [Шатилов, 1985], А.Н. Щукина [Щукин, 2010], И.А. Зимней [Зимняя, 2003] и других.

При написании статьи мы использовали аналитико-описательный метод, включающий анализ лингвистических, методических данных с последующим обобщением и описанием полученных выводов; наблюдение за процессом обучения с помощью «Ревиты» и педагогические эксперименты.

Результаты исследования.

Об активном интересе к ресурсам и использовании технологий CALL свидетельствуют постоянные статьи на страницах журналов «Изучение языка и технологии» (2002 г.) и «Инновации в изучении и преподавании языков» (2009 г.).

В то же время, не следует забывать, что инновационные технологии в обучении языкам выдвигают совершенно новые требования к обеспечению учебного процесса. Для эффективного внедрения CALL-технологии необходима информационно-образовательная среда (ИОС), которая увязывает в единый комплекс цели, содержание и средства обучения.

Информационно-образовательная среда по изучению казахского языка в Казахском Национальном медицинском университете имени С.Асфендиярова во многом формируется средствами учебно-методического обеспечения в виде обучающей платформы «Revita». Информационно-коммуникационная обучающая среда, возникающая посредством работы с данной платформой, ориентирована не только на аудиторную работу студентов-медиков, но и обеспечивает поддержку внеаудиторной самостоятельной учебной работы. Все это в целом способствует развитию непрерывности языкового образования [Погорельская и др., 2015].

Информационно-обучающая среда, которая предлагается при обучении с «Revita», включает в себя организацию самостоятельной работы на основе чтения и работы с аутентичным текстом [Катинская и др, 2007].

Чтение – это процесс общения и познания, в нем присутствуют коммуникативный и когнитивный аспекты. Каждый текст, являясь средством общения, представляет собой сообщение, то есть обладает информативностью. «В общем виде текст можно рассматривать как определенную совокупную информацию, закодированную по системе данного языка», [Клычникова, 1983, 107]. Мы в нашей работе на 1 курсе используем тексты разной тематики; например, «Алматы қаласы», «Асыл шөп», «Байқоңыр» и другие. При этом необходимо отметить, что сама библиотека текстов делится на несколько секций:

1. общие тексты,
2. личные тексты пользователя,
3. тексты групп.

Кроме этого есть тестовые материалы, кроссворды на основе прочитанного текста, которые студенты могут использовать в самостоятельной работе вне аудитории, как под руководством преподавателя так и без него. При подготовке к занятию преподаватель может загрузить в платформу «Revita» несколько текстов с примерами, соответствующими теме, и поделиться ими со всеми членами группы — студентами класса.

Любой текст можно добавить в формате текстового документа (.txt или .docx), скопировать непосредственно в форму на сайте или вставить адрес (URL) страницы с интересующим текстом. «Ревита» автоматически извлекает текст, анализирует его, определяет уровень сложности текста и добавляет в личную библиотеку. В процессе компьютерно-лингвистической обработки текст делится на слова и предложения, производится детальный морфологический и синтаксический анализ текста, и выявление большого числа определенных лингвистических конструктов — т.е. грамматических и дидактических тем — вокруг которых сосредоточено обучение, и на основе которых строятся упражнения.

Работа с упражнениями

В «Ревите» существует несколько основных типов упражнений, предлагаемых для разных языков в системе:

1. Заполнение пропусков — данный тип упражнений в первую очередь позволяет тренировать грамматические навыки. В качестве подсказки студент получает “базовую” (словарную) форму слова.
2. Упражнения на слуховое восприятие — студент должен правильно записать слово услышанное в контексте.
3. Выбор из списка — данный тип упражнений состоит в выборе правильной грамматической формы в контексте или в выборе подходящего слова (предлог, союз, наречие), если это неизменяемая часть речи.
4. Флешкарты — набор карточек накапливается в процессе чтения и практики с текстами, когда студент нажимает мышкой на слова, которые ему незнакомы. Все незнакомые слова можно изучать и отрабатывать в специальном режиме, например, между сессиями работы с текстами (для разнообразия).
5. Кроссворды — строятся на основе текстов, выбранных студентом. На основе пройденного текста можно составить кроссворд, который составляется каждый раз случайным образом, и далее способствует усвоению пройденного материала.

При изучении казахского языка студентам предлагается пока только упражнения типа 1, 4, 5. Развитие остальных типов упражнений для казахского языка — перспектива дальнейшей работы.

По мнению преподавателей, использование технологии кроссворда способствует развитию мотивации, целеполаганию, пополнению словарного запаса [Павлова, 2019]. Решение кроссвордов на основе прочитанного текста позволяет усваивать знания, запоминать слова в игровой форме, действует как развлекательное и успокаивающее средство. По мнению самих студентов-медиков, такие несложные кроссворды помогают систематизировать лексику, улучшают запоминание слов, расширяют кругозор, способствуют развитию сообразительности, мышления на казахском языке [Павлова, 2019].

«Revita» предлагает индивидуальный подход к изучению языка, и сохраняет:

• историю всех ответов (правильных и неправильных), данных обучающимся;
• время, когда ответы были даны;
• количество попыток до того, как пользователь дал правильный ответ;
• для каких слов пользователь запрашивал переводы (что свидетельствует о том, что эти слова менее знакомы, и что с ними желательно упражняться дополнительно в режиме флэшкарт);
• настройки, выбранные для упражнений.

Каждое упражнение связано как минимум с одним из лингвистических конструктов запрограммированных в системе — каждый конструкт является неким грамматическим понятием или свойством языка, которое необходимо в конечном итоге донести до учащегося, согласно дидактическим принципам. Конструктами являются, например: понятия различных падежей имен, различные модели (парадигмы) склонения имен или спряжения глаголов, понятия согласования слов принадлежащих к одной именной группе, понятия управления — когда различные глаголы, или предлоги/послелоги, или существительные, и т.д., определяют падеж подчиненной именной группы (как, например, по-русски — "гордиться” / “болеть" + творительный падеж, но "верить” / “подвергать" + дательный, и т.п.) и многие другие грамматические свойства языка, которыми учащийся должен овладеть. Конструкты делятся на соответствующие различные уровни языковой компетенции. Например, в русском языке, конструкт связанный с категорией глагольного вида требует очень продвинутых навыков, часто не под силу даже высокообразованным профессиональным и специалистам-русистам (для которых русский язык неродной).

Учитывая историю ответов пользователя, «Revita» предлагает новые упражнения: если какой-либо конструкт слишком часто вызывает особые затруднения и студент совершает в нём много ошибок, то вероятность этого конструкта попасть в следующие упражнения снижается (чтобы не “перегружать” и не вызывать фрустрации/разочарования у учащегося). С другой стороны, если какой-либо конструкт почти никогда не представляет учащемуся сложностей, то его вероятность также снижается (чтобы не наскучить учащемуся). Это следует дидактическому принципу Зоны Ближайшего Развития, сформулированному Выготским в прошлом столетии, и общепризнанному на современной арене аналитики обучения [Выготский, 2013]. Таким образом, система пытается предлагать упражнения соответствующие именно тем конструктам, которые оптимально отвечают настоящему уровню учащегося — те, к усвоению которых он максимально подготовлен, и он будет чаще упражняться в том, что требует наибольшей практики и наибольшего внимания именно в его случае. Множество исследований показывают, что данный подход способствует более быстрому и эффективному изучению нового языка.

Результаты обучения

Эффективность использования данного средства обучения апробирована в ходе преподавания в группах казахского отделения специальности «Общая медицина» в 2021. В ходе обучения студентов-медиков были проведены

начальные, промежуточные и итоговые срезы по отобранным диагностическим методикам для выявления уровня сформированности казахскоязычной компетенции.

Для эксперимента мы выбрали 2 группы студентов. Экспериментальная группа (11 студентов) в качестве дополнительного учебного инструмента имела возможность пользоваться «Revita». Вторая – контрольная (10 студентов), занималась по учебнику и распечаткам преподавателя. По результатам текущих и итоговых контрольных работ, которые проводятся соответственно на 7-й и 14-й неделе семестра, мы проверяли два типа компетенции:

- Уровень сформированности **лексико-грамматической** компетенции — динамика формирования языковых средств в соответствии с заданной темой или ситуацией общения. Это означает, что в определенное время мы предложили студентам после работы со специальными текстами на медицинскую тематику упражнения с заданием: “Прочитайте предлагаемый текст, например, «В кабинете у врача», и подберите тот вариант слов в предложениях с пропущенными словами, который вам кажется наиболее приемлемым. Таким образом проверяется понимание значения слова и умение правильно его поставить в нужное место и в правильном падеже.”
- Уровень сформированности **общих языковых** навыков. Необходимо отметить, что понятие “общая языковая компетенция” — шире, поскольку она включает в себя и фонетические, и орфографические, и лексические, и грамматические знания обучающегося. Эта компетенция проверяется отдельно, потому что у студентов может расшириться словарный запас, но умение правильно использовать в речи и тексте всегда проблематично — можно иметь большой запас слов, знать их перевод, но не уметь говорить и правильно писать. (Поэтому общая языковая компетенция всегда ниже, чем лексико-грамматическая.)

При этом 20-30% общей языковой компетенции включает специализированный (медицинский) лексикон — для развития профессиональной языковой компетенции, поскольку у студентов на 1-м курсе пассивная практика в больнице и в медицинских стационарах, и на 3-м курсе предмет "Профессиональный язык". В таблице представлены результаты тестирования — средние показатели по группам и компетенциям:

Группа→ ↓ Компетенция	Экспериментальная (11 студентов)	Контрольная (10 студентов)
Лексико-грамматическая	**56%**	43%
Общая языковая	**52%**	40%

Таким образом, прирост в тестируемых компетенциях у экспериментальной группы составляет 30% или выше относительно контрольной группы.

Причиной относительно низких результатов, на наш взгляд, является недостаточное умение студентов работать с текстами и большой языковый материал на различные темы. Так, к примеру, студенты не научились еще

внимательно вчитываться в текст; различать главную и второстепенную информацию; сопоставлять информацию, полученную из разных источников; объединять её, и т.п. — и, тем самым, демонстрируют свою неготовность работать с текстами. Наряду с этим необходимо отметить, что у студентов, обучавшихся в русских школах города понимания текста на казахском языке ниже, чем у тех, кто приехал из областей. Это можно объяснить тем, что в малых городах Казахстана осталось преимущественно казахскоязычное население из-за оттока в 90-х большого количества русскоговорящих. Исключение составляют некоторые города Северного и Восточного Казахстана. Все это делает малоэффективным учебную коммуникацию в объеме, необходимом для достижения образовательных целей. Но в тоже время именно обучение на примере разборов текстов помогает русскоговорящим студентам восполнить недостающие знания по грамматике языка и выводят постепенно на языковую коммуникацию.

Для оценки уровня мотивационного компонента была использована диагностика «Направленность на приобретение знаний», разработанная Е.П. Ильиным [Ильин, 2002]. В данной диагностике студентам предлагалось выбрать ответ («а» или «б») на утверждение-вопрос (Приложение 1). Каждому ответу соответствует определенное количество баллов (в соответствии с ключом). По набранной сумме баллов был сделан вывод о степени выраженности мотивации обучающегося на приобретение знаний по казахскому языку. У студентов контрольной группы наиболее развита внешняя мотивация (68%); более высокие показатели с развитой внутренней мотивацией показали 23 % экспериментальной группы.

Заключение

В данной статье мы представили «Revita», онлайн-систему для изучения языков, предназначенную для продвинутых пользователей и реализующую индивидуальный подход к изучению казахского языка. Мы описали, некоторые функции доступные в системе и как они могут быть использованы для построения занятий. Мы также рассказали о том, в чем заключается индивидуальный подход к пользователю:

1. создание личной библиотеки изучаемых материалов,
2. генерация и настройка упражнений,
3. анализ и отображение индивидуального прогресса.

Мы отметили направления исследований, которые могут быть построены на основе данных, собранных «Revita», и то, как они могут быть использованы для усовершенствования учебного процесса, как в рамках системы, так и на занятиях по изучению казахского языка.

В ближайшем будущем в проект развития казахской системы входят планы добавления конструктов специфических для казахского языка, чтобы значительно повысить качество упражнений и обратной связи с учащимся. Цель — довести охват системы до уровня, например, финского и некоторых других языков, которые на данный момент наиболее глубоко развиты в системе «Revita». Наш опыт с другими языками свидетельствует о том, что если количество конструктов доходит приблизительно до 80-100, то система уже способна предлагать занятия очень высокого качества. (При этом следует

отметить, что во многих стандартных описательных грамматиках количество конструктов обычно значительно превышает 1000.)

Литература

- Anisia Katinskaia, Javad Nouri, Roman Yangarber. (2018) Revita: a language-learning platform at the intersection of ITS and CALL. Proceedings of the Eleventh International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC). Miyazaki, Japan
- Арутюнова Н.Д. Типы языковых значений. Оценка, событие, факт. М. Наука 1988г. 340 с.
- Бим И. Л. Концепция обучения второму иностранному языку. Обнинск: Титул, 2001. 48 с.
- Вечкинзова Е.А., Петренко Е.С., Раимбекова Г.А., Гелашвили Н.Н. Исследование развития информационной среды Республики Казахстан // Вопросы инновационной экономики. 2019. Том 9. № 4. С. 1263-1278. doi: 10.18334/vinec.9.4.41447
- Выготский Л.С., 2013. Умственное развитие детей в процессе обучения. Рипол Классик.
- Зимняя И. А. Ключевые компетенции – новая парадигма результата образования // Высшее образование сегодня. 2003. № 5. С. 34-42.
- Иванов Р. Как меняется статус казахского языка в обществе — исследование // https://365info.kz/2019/10 (Дата обращения 20.04.2021)
- Ильин Е. П. Мотивация и мотивы (серия мастера психологии). СПб.: Питер, 2002. 512 с.
- Катинская А., Жуэ Хоу, Янгарбер Р. Упражнения на основе текста: как компьютер помогает преподавателю // Русский язык за рубежом № 6. 2020. сс.50-57.
- Клычникова З.И. Психологические особенности чтения на иностранном языке. М., 1983. 223с.
- Костомаров В.Г. Языковой вкус эпохи. Из наблюдений над речевой практикой масс-медиа. М., 1996 - 2-е изд. Москва; Афины- 319 с.
- Леонтьев А.А. Мир человека и мир языка. М.: Детская литература, 1984. 127 с.
- Митрофанова О. Д. Научный стиль речи: проблемы обучения. М.: Рус. яз., 1985. 128 с.
- Павлова Л.В. Кроссворд как средство активизации мыслительной деятельности учащихся на уроках английского языка // Первое сентября: открытый урок. URL: festival.1september.ru/articles/502073 (Дата обращения: 21.04.2021)
- Пассов Е.И. Коммуникативный метод обучения иноязычному говорению 2-е изд. М.: Просвещение, 1991. 223 с.
- Погорельская С.А., Болдина О.О., Лаврушина Е.В. Вебинар – дистанционная форма повышения квалификации // Маркетинг MBA. Маркетинговое управление предприятием. 2015. Т.6. № 4. С. 78–84.
- Шатилов С. Ф. Актуальные проблемы методики обучения русскому языку иностранных учащихся. Л.: ЛГУ, 1985. 55 с.
- Щукин А. Н. Обучение иностранным языкам. Теория и практика учеб. пособие для преподавателей и студ. 4-е изд. М.: Филоматис: Омега-Л, 2010. 476

Приложение 1.

Направленность на приобретение знаний (Е.П. Ильин, Н.А. Курдюкова)
Дается ряд утверждений-вопросов с парными ответами.
Из двух ответов нужно выбрать один и рядом с позицией вопроса написать букву ("а" или "б"), соответствующую выбранному ответу.
Тестовое задание:

1. Получив плохую отметку по казахскому языку, ты, придя домой:
    1. сразу садишься за уроки, повторяя и то, что плохо ответил;
    2. садишься смотреть телевизор или играть на компьютере, думая, что урок по этому предмету будет еще через день.
2. После получения хорошей отметки по казахскому языку ты:
    1. продолжаешь добросовестно готовиться к следующему уроку;
    2. не готовишься тщательно, так как знаешь, что все равно не спросят.
3. Бывает ли, что ты остаешься недоволен ответом, а не отметкой
    1. да;
    2. нет.
4. Что для тебя учеба:
    1. познание нового;
    2. обременительное занятие.
5. Зависят ли твои отметки от тщательности подготовки к уроку по казахскому языку:
    1. да;
    2. нет.
6. Анализируешь ли ты после получения низкой отметки, что ты сделал неправильно:
    1. да;
    2. нет.
7. Зависит ли твое желание готовить домашнее задание от того, выставляют ли за него отметки:
    1. да;
    2. нет.
8. Легко ли ты втягиваешься в учебу после каникул:
    1. да;
    2. нет.
9. Что, по-твоему, лучше — учиться или болеть:
    1. учиться;
    2. болеть.
10. Что для тебя важнее — отметки или знания:
    1. отметки;
    2. знания.

Обработка результатов:

За каждый ответ в соответствии с ключом начисляется 1 балл. Ключ: О мотивации на приобретение знаний свидетельствуют ответы а на вопросы 1-6, 8-11 и ответы б на вопросы 7 и 12.
Интерпретация полученных результатов: Сумма баллов (от 0 до 10) свидетельствует о степени выраженности мотивации на приобретение знаний.

Testing of Methods with Synthetic Data: Logistic Regression and Likert Scale Example

Zeynep Ünal[1], Emre İpekçi Çetin[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir University
[2]Akdeniz University
zeynepunal@ohu.edu.tr, ecetin@akdeniz.edu.tr

Abstract: Testing the robustness of techniques and performing a controlled assessment requires large training datasets consisting of samples labeled with the classes to which they belong, which is difficult and time costly. There are also many technical, ethical, or budgetary reasons for this challenge. Obtaining experimental results by producing synthetic data can overcome these disadvantages. The study aims to produce Likert-type synthetic data classified by traditional techniques such as logistic regression technique and evaluate synthetic data by the performance of classification models under different conditions. The results of the study are compared with results found in the literature. To evaluate classifier performance comprehensively the ROC curve was used.
Keywords: Synthetic data, Logistic regression, Likert scale

1.Introduction

Testing techniques and their robustness, moreover determining the scenarios they are most suitable for is an important issue for every discipline (Ayala-Rivera, Portillo-Dominguez, Murphy, & Thorpe, 2016). Testing robustness of methods for data analysis requires their controlled evaluation. This evaluation is commonly done on a basis of test data sets, which need to cover various data properties (Bremm, Hess, von Landesberger, & Fellner, 2012). Usually real world-data sets do not contain properties specific to the model to be tested or it requires special preparation to find the pattern inside (Peng & Hanke, 2016). While producing synthetic data, it is possible to define multi-featured relationships and to preserve the functional dependencies of the data (Ayala-Rivera, Portillo-Dominguez, Murphy, & Thorpe, 2016).

One of the obstacles to the effective use of real data are data privacy. Recent developments in data mining and analysis have made the data privacy of individuals and societies a very important agenda (Hittmeir, Ekelhart, & Mayer, 2019). In this situation obtaining large training data sets consisting of sample labeled with classes they belong, which is one of the requirements for a trainable classifier technologies are difficult and time-costly. (Nonnemaker & Baird, 2009).

Data privacy not only the reason for the difficulty in obtaining real data. There are many technical reasons as well (Peng & Hanke, 2016). A comprehensive investigation of the performance of classification models requires an ability to control parameters under different conditions, which is difficult to do in the real world (Kennedy, Delany, & Mac Namee, 2011). An important feature of synthetic data is that it can be reused. By modifying properties in data set it is possible to create new data set which will contain pattern specific to conditions to be analyzed (Bremm, Hess, von Landesberger, & Fellner, 2012). By this advantage artificial data allows the control of the situations expected to occur in practice, never happened yet (Kennedy, Delany, & Mac Namee, 2011).

Computer vision and machine learning techniques, which are popular in recent years, require huge amounts of annotated training data (Ward, Moghadam, & Hudson, 2018).

Manually annotating images is not only a time-consuming and expensive task, but also requires expert opinion in fields such as medicine and agriculture. Usually, such studies are done by using very small data sets consisting of a few hundred images (Minervini, Fischbach, Scharr, & Tsaftaris, 2016). To obtain more big datasets for such studies synthetic data generators can be used, such as Synner or Mockaroo (Mannino & Abouzied, 2019). Using domain sampling synthetic data (Eno & Thompson, 2008).

Data generators not only the way to generate synthetic data. Using programming platforms synthetic data that is aligned with the desired set of statistical distributions can be generated. Soltana et al. proposed a heuristic algorithm for generating representative synthetic data that satisfies the necessary validity constraints (Soltana, Sabetzadeh, & Briand, 2017).

2. Material and Methods

At first step of the study, a function written in Python code was used to create the artificial data set. The algorithm of the function is given below:

Step 1: Two empty arrays are defined to store the values of independent and dependent variables.

Step 2: A loop is created to repeat the number of parameters. Random values are generated as many as the specified number of samples that will form a normal distribution within the cycle. “Truncnorm”, which will be explained later, is used for this number generation process. One-line is created in each cycle of the loop and transferred to the previously defined array of arguments to create the data matrix.

Step 3: The array of independent variables is transformed into a matrix and transposed.

Step 4: Independent variables have been obtained by using the equation given in (1) to conduct experimental studies with uncomplicated data sets where relations between variables are symmetrical.

$$Y = X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} \quad (1)$$

Since it is aimed to create a balanced class for the dependent variable, the “three” value in the Likert scale has been used. When the expression given in (1) is calculated for three values, the result is found to be 30. The value of 30 is accepted as the threshold of 30 and above satisfied = 1 and below 30, not satisfied = 0.

Step 5: Values obtained for dependent variables are labeled as “satisfied = 1” and “not satisfied = 0” using a threshold value. After these labels are added to the data matrix, they are given in Table 1.

The aim of second step was to conduct experimental studies with more complicated but balanced data sets and to observe the difference between simple and complex models. At this step an experimental study has been conducted with the data set created using the equation given in (2).

$$Y = X_1^2 + 2 * X_2 + X_3 + 4 * X_4 + X_5 + X_6 + 5 * X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} \quad (2)$$

Since it was aimed to create a balanced class for the dependent variable, three values in the Likert scale were used. When the expression given in (2) was calculated for

value “three”, the result was found to be 60. The value 60 was accepted as threshold and 60 and above is accepted as satisfied = 1, below 60 as unsatisfied = 0.

Table 1. Data Matrix

Data Indices	Independent variables										Dependent variable
0	1	2	5	2	1	3	2	4	5	3	0
1	1	3	4	3	3	1	3	3	3	2	0
2	2	3	4	1	1	3	4	5	4	2	0
3	3	4	4	3	1	1	3	1	2	4	0
4	2	5	4	5	4	2	4	2	2	4	1
5	5	5	3	5	2	2	3	3	3	2	1
6	2	3	1	3	3	5	5	3	2	1	0
7	4	1	3	4	2	2	4	3	3	1	0
8	5	1	4	2	5	4	5	1	3	3	1
9	4	5	3	4	4	4	2	2	2	3	1
…	3	4	2	3	4	4	4	4	2	4	1

The aim of third step was to conduct experimental studies with more complicated unbalanced data sets and to observe the difference balance and unbalanced datasets. The number 3.5 was used instead of the three values in the Likert scale. When the expression given in (2) was calculated for the value of 3.5, the result was found to be approximately 72. A value of 72 was accepted as the threshold, and 72 and above as satisfied = 1, below 72 as unsatisfied = 0.

The "truncnorm" function in the Python "scipy.stats" library was used to generate 5-point Likert scale data that fit the normal distribution. Using the Truncnorm function, random numbers are generated in accordance with the normal distribution between -1 and 1. The sum and average of these numbers are produced as 0. The numbers produced were then converted into a range of 1 to 5. The expression given in (3) is used for this transformation. The average of the numbers in the range of -1 to 1 is 0,

the distance of the endpoints from average is 1. The average of the numbers in the range of 1 to 5 is 3, and the distance of the end points from the value of average is 2. For this reason, the produced values are multiplied by 2 units and increased by 3 units. Then the obtained values were shifted 3 units in the number line.

$$X = x * 2 + 3 \qquad (3)$$

The Likert-type dataset was created by converting the obtained numbers between 1 and 5 into integers.

In the experimental study produced artificial data was classified by logistic regression technique, which is the traditional technique. The performance of classification models under different conditions was comprehensively evaluated and compared with results found in the literature. To evaluates classifier performance comprehensively the ROC curve is used (Sokolova et al., 2006). The ROC curve (Receiver Operating Characteristic) is a two-dimensional measure of classification performance. The area under the ROC curve (AUC) is a scalar measure that measures an aspect of performance (Marzban, 2004). Threshold values are created by taking negative and positive samples at different rates from the sample. The estimated result for each threshold value is entered into the ROC field. Then these points are combined to form the ROC curve.

3. Results and Discussion

To observe the classification performance of the model under different conditions, 30 different artificial datasets were created for each step. To observe changing behaviors of the researched techniques depending on the amount of data, different sub-clusters with 500, 600, 700, 800, 900, and 1000 samples were created for each dataset. After the artificial datasets were created, these datasets were divided into training, validation, and test sets as 70% training and 30% test sets. Then 30% of the training set was used to create the validation data set. Results of experimental studies are given in Table 1. The graphic obtained from Table 2 is given in Fig. 1.

According to the results given in Table 1, it was observed that the classification success of all at all steps increased with sample size. The performance of logistic regression classification at first step with 500 samples were 84% and it reached 92% for 1000 samples. The same results were obtained for the second step and third steps. Classification success at the second step with 500 samples was 81% and it reached 87% for 1000 samples. Classification success at the third step with 500 samples was 62% and it reached 71% for 1000 samples. This result is consistent with the judgment in the literature that the predictive power of the classifiers depends on the size of the training sample (Figueroa, Zeng-Treitler, Kandula, & Ngo, 2012).

Table 2. Average AUC Values of Logistic Regression Models

Sample Size	Simple	Complex	Unbalanced
500	84%	81%	62%
600	87%	84%	64%
700	89%	85%	64%
800	91%	86%	66%
900	92%	86%	67%
1000	92%	87%	71%

Since the complex equation is not used in the creation of data sets at the first step, there is no increase in the complexity of the relationships in the data even if the number of data increases. Therefore, the increase in the number of data makes it easier for techniques to solve these relationships (Demidenko, 2007). It was observed that the classification made by doubling the sample size increased the success of the model by 8%. In the second step and third, it was observed that this increase in success was 6%, which is lower than at the first step. The value range of the dependent variable at the first step is between 10 and 50, whereas the value range of the dependent variable at the second step is between 18 and 110. Since both distributions are normal and equidistantly spaced, it can conclude that at the second step all dataset have high variance (Hozo, Djulbegovic, & Hozo, 2005). This result supports the hypothesis in the literature that increasing variance causes a larger estimation error (Dormann, ve diğerleri, 2013).

When the performances of the model at all steps were compared for each sample, it was observed that the complexity of the data negatively affected the success of the model. The performance of the model at first step applying to the dataset with 1000 samples was 84%, whereas the performance of the model at second step for the same dataset was 87%. Since the complex equation is used in the creation of data sets at the second step, larger amounts of data might be needed to describe complex relationships (Wisz, ve diğerleri, 2008).

According to the results obtained from the classification made with the unbalanced dataset, it was observed that it showed lower discrimination performance compared to the first two steps. The performance of the third model applying to the dataset with 1000 samples was only 68%, which is the best result at the third step. It was observed that the unbalanced data negatively affected the success of the model. The literature also suggests that an equal sample-size design or in other words balanced dataset provides the most efficient comparison of the two arms. Therefore balanced design

requires smaller sample sizes, unbalanced design requires larger sample sizes (Hsieh, Lavori, Cohen, & Feussner, 2003).

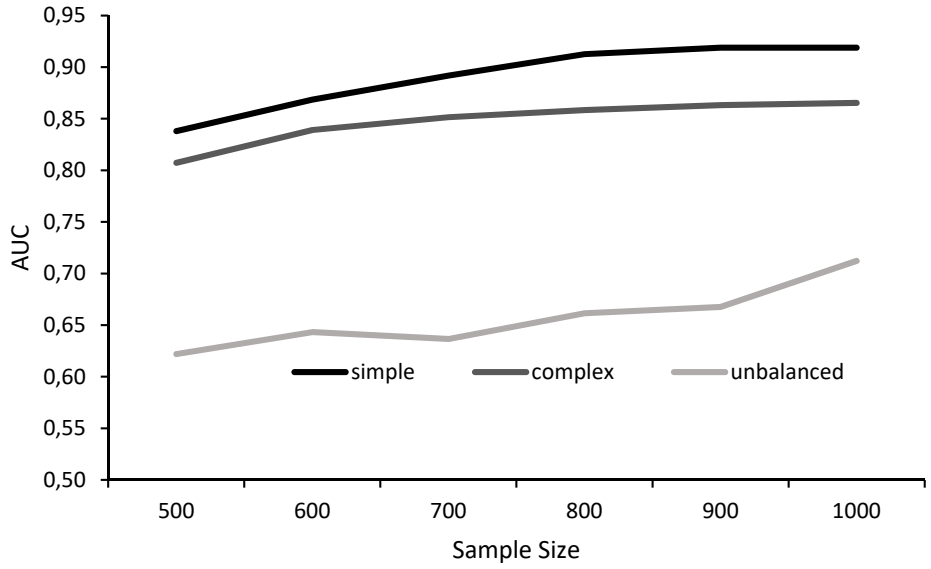


Figure1. Average AUC Values Graph of Logistic Regression Models

4. Conclusion

To test the robustness of the techniques and to make a controlled evaluation, it was proposed to use the synthetic dataset instead of the real-world large training datasets. When used for purpose of testing and evaluating techniques, the synthetic data set has many advantages over the real data set. The major advantage of synthetic data is cost. Producing synthetic data using data generators or specific models is cheaper than collecting real-world data. The other important advantage is data privacy because synthetic data does not include personal data. An important feature of synthetic data is that it can be reused. By modifying properties in the data set it is possible to create new data set which will contain the specific pattern, so it could be possible to control parameters under different conditions and assure robustness of techniques. Also, it is possible to test techniques against scenarios that are likely to happen but not happened yet, thus the robustness of the techniques. There is no limit to sample size. It is possible to create a dataset with different sample sizes with the same pattern specific to conditions to be analyzed.

In the study Likert Type synthetic data was generated and classified by traditional techniques such as the logistic regression technique. The usability of synthetic data was evaluated by the performance of classification model under different conditions. The results of the study are compared with results found in the literature. To evaluate classifier performance comprehensively the ROC curve was used. According to results obtained from experiments with synthetic data, the classification success of logistic regression under different conditions was close to the literature. It was concluded that Likert-type synthetic data can be used for testing and evaluation purposes.

References

- Ayala-Rivera, V., Portillo-Dominguez, A. O., Murphy, L., & Thorpe, C. (2016). COCOA: A synthetic data generator for testing anonymization techniques. In International Conference on Privacy in Statistical Databases. Springer, 163-177. Available at: https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-45381-1 (Accessed 11 Apr. 2021).
- Bremm, S., Hess, M., von Landesberger, T., & Fellner, D. W. (2012). PCDC-On the Highway to Data-A Tool for the Fast Generation of Large Synthetic Data Sets. In EuroVA@ EuroVis, 7-11.
- Demidenko, E. (2007). Sample size determination for logistic regression revisited. Statistics in medicine, 26(18), 3385-3397.
- Dormann, C. F., Elith, J., Bacher, S., Buchmann, C., Carl, G., Carré, G. Lautenbach, S. (2013). Collinearity: a review of methods to deal with it and a simulation study evaluating their performance. Ecography, 36(1), 27-46.
- Eno, J., & Thompson, C. W. (2008). Generating synthetic data to match data mining patterns. IEEE Internet Computing, 12(3), 78-82.
- Figueroa, R. L., Zeng-Treitler, Q., Kandula, S., & Ngo, L. H. (2012). Predicting sample size required for classification performance. BMC medical informatics and decision making, 12(1), 1-10.
- Hittmeir, M., Ekelhart, A., & Mayer, R. (2019). On the utility of synthetic data: an empirical evaluation on machine learning tasks. In Proceedings of the 14th International Conference on Availability, Reliability and Security, 1-6. Available at: https://dl.acm.org/doi/proceedings/10.1145/3339252 (Accessed 21 Apr. 2021).
- Hozo, S. P., Djulbegovic, B., & Hozo, I. (2005). Estimating the mean and variance from the median, range, and the size of a sample. BMC medical research methodology, 5(1), 1-10.
- Hsieh, F. Y., Lavori, P. W., Cohen, H. J., & Feussner, J. R. (2003). An overview of variance inflation factors for sample-size calculation. Evaluation & the Health Professions, 26(3), 239-257.
- Kennedy, K., Delany, S. J., & Mac Namee, B. (2011). A Framework for Generating Data to Simulate Application Scoring. Credit Scoring and Credit Control XII, Conference Proceedings (pp. 1-21). Edinburg: Credit Research Centre, Business School, University of Edinburgh. Available at: https://www.crc.business-school.ed.ac.uk/conferences/past-papers?title=&page=20 (Accessed 25 Apr. 2021).
- Mannino, M., & Abouzied, A. (2019). Is This Real? Generating Synthetic Data That Looks Real. In Proceedings of the 32nd Annual ACM Symposium on User Interface Software and Technology, 549-561. Available at: https://uist.acm.org/uist2019/ (Accessed 25 Apr. 2021).
- Minervini, M., Fischbach, A., Scharr, H., & Tsaftaris, S. A. (2016). Finely-grained annotated datasets for image-based plant phenotyping. Pattern recognition letters, 81, 80-89.
- Nonnemaker, J., & Baird, H. S. (2009). Using synthetic data safely in classification. In Document recognition and retrieval XVI. International Society for Optics and Photonics., 72470G.
- Peng, T., & Hanke, F. (2016). Towards a Synthetic Data Generator for Matching Decision Trees. ICEIS (1), 135-141.

- Soltana, G., Sabetzadeh, M., & Briand, L. C. (2017). Synthetic data generation for statistical testing. In 2017 32nd IEEE/ACM International Conference on Automated Software Engineering (ASE) (s. 872-882). IEEE. Available at: https://dl.acm.org/doi/proceedings/10.5555/3155562 (Accessed 01 May 2021).
- Ward, D., Moghadam, P., & Hudson, N. (2018). Deep leaf segmentation using synthetic data. In Proceedings of the British Machine Vision Conference (BMVC) Workshop on Computer Vision Problems in Plant Pheonotyping (CVPPP).
- Wisz, M. S., Hijmans, R. J., Li, J., Peterson, A. T., Graham, C. H., & Guisan, A. (2008). Effects of sample size on the performance of species distribution models. Diversity and distributions, 14(5), 763-773.

Борбордук Азиядагы университеттерде Moodle платформасынын колдонулушу

Айжаркын Саит кызы[1], Рита Исмаилова[2]
[1]Кыргыз-Түрк Манас Университети, Компьютердик Инженерия бөлүмү
[2]Кыргыз-Түрк Манас Университети, Компьютердик Инженерия бөлүмү
aycarkin.sayit@manas.edu.kg, rita.ismailova@manas.edu.kg

Аннотация: 2020 жыл адам баласы үчүн өзгөчө жылдардан болду. Жашоонун бардык секторлорунда өзгөрүүгө дуушар болду, анын ичинде билим берүү багыты да бар. Ар кайсы багытта санариптештирүү процесси аткарылып жатканда канчалык деңгээлде билим берүү багытында бул иш чаралар аткарылганын 2020 жылы бир аз да болсо таасир эткенин көрдүк. Moodle электрондук окутууну башкаруу тутуму (Learning Management Systems – LMS) дүйнө жүзүндө 50% процент колдонулат. Бул изилдөөдө, Кыргызстан, Казакстан, Өзбекистан жана Тажикистан мамлекетеринде пандемия учурунда канчалык деңгээлде Moodle электрондук окутууну башкаруу тутуму колдонулганын каралып чыкты. Жыйынтыктарга жараша, окутууну башкаруу сайтына кирген студенттердин саны сырткы факторлор (б.а., бул сайтка канчалын деңгээлде башка булактардан шилтемелер берилгендиги) менен түздөн түз байланышы болгонун, мындан тышкары сайтта кармалуу убактысы (Visit duration) - веб баракчасынын түзүмүнө жараша экендиги аныкталды.
Ачкыч сөздөр: Окутууну башкаруу тутуму, Орто Азия, билим берүү, Издөө тутумду оптималдаштыруу

1. Киришүү

Санарип билим берүү багытындагы эң чоң көйгөйлөрдүн бири - бул курстарды онлайн уюштуруу, бул курстардын окуу пландарын, катышуучуларын жана окутуу материалдарды окучууларга жеткирүү автоматташтыруу болуп эсептелинен. Бул үчүн атайы иштелип чыккан тутумдар окутууну башкаруу тутуму (Learning Management Systems – LMS) деп аталыт. Дүйнө жүзүндө эң көп колдонулган жана белгилүү электрондук окууну башкаруу тутумдары - бул Moodle, Claroline, Dokeos, Sakai, Atutor ж.б. Булардын арасынан Moodle электрондук окутууну башкаруу тутуму дүйнө жүзүндө 50% процент колдонулат (BuiltWith® Pty Ltd, 2020).

Moodle ачык коддуу окутууну башкаруу тутуму PHP тилинде GNU General Public License тарабынан иштелип чыккан. Мектеп, университет, иш жери жана башка секторлордо педагогикалык багытта колдонулуп келет. Мисалы: аралаш окутуу (blended learning), дистанттык билим берүү (distance education), которулган класс (flipped classroom) жана башка электрондук окутуу долбоорлорунда колдонулганы маалым. Ал эми, Орто Азия чөлкөмүндө Moodle расмий сайтына караганда Кыргызстанда 73, Казакстанда 527, Озбекстанда 215 жана Тажикстанда 17 (Moodle, 2020) окутууну башкаруу тутумдары катталган. Бул тутумдардын мазмундарын талдоо жыйынтыгына жараша, басымдуу бөлүгү жогорку окуу жайларына тааныдык экени ортого чыгууда. Ар бир окуу жайы Moodle тутуму аркылуу өз сабактыран студенттерине жеткирүү иш чараларын жүргүзүүдө. Бирок бир программдык жабдыкты колдонууда, бул жабдыкка болгон кайрылуулар, башкача айтканда канчалык деңгээлде колдонучуулар тарабынан кабыл алынып, бир күн же бир ай ичинде канча колдонуучу бул тутумдарга кайрылуу жасаганы маанилүү. Бул кайрылуулардын саны, тутумдун эффективдүү колдонулушунун көрсөткүчү, жана онлайн (электрондук) билим

берүүгө өтүү деңгээли десек болот. Ошондуктан бул изилдөөнүн алкагында, Орто Азияда жайгашкан Кыргызстан, Казакстан, Өзбекистан жана Тажикистан мамлекетеринде пандемия учурунда канчалык деңгээлде Moodle электрондук окутууну башкаруу тутуму колдонулганын каралып чыкты. Эффективдүүлүгүң чыгаруу үчүн, Moodle окутуу платформасын колдонгон Жогорку Окуу Жайлардын студенттердин саны алынган. Жалпысынан изилдөөдө камтылган өлкөлөрдөгү жогорку окуу жайларын жана студенттердин санын ала турган болсок, Өзбекстанда 119 Жогорку окуу жайларында (ЖОЖ) 440991 студент билим алат (Өзбекстан Республикасынын Статистика боюнча мамлекеттик комитети, 2020); Кыргызстанда - 214157 студент жана 57 ЖОЖ (Кыргыз Республикасынын Улуттук Статистикалык Комитети, 2021); Казакстанда - 125 ЖОЖдо 604345 студент (Казакстан Республикасынын Стратегиялык пландаштыруу жана реформалар агенттигинин Улуттук статистика бюросу, 2020); Тажикстанда - 39 ЖОЖдо 229600 студент (Тажикстан Республикасынын Президентине караштуу Статистика агенттиги, 2020). Көргөнүбүздөй, билим берүү тармагын санариптештирүү процесси көптөгөн жараандарды камтыйт. Ошондуктан, изилдөөбүздүн максаты - окутууну башкаруу тутумдарынын колдонулушунун эффективдүүлүгүн, окучуулардын кайрылуулары аркылуу талдоосу болууда.

2. Адабият талдоо

(Al-Ajlan & Zedan, 2008) виртуалдык окутуу чөйрөсү (Virtual Learning Environment/VLE) катары Atutor, Dokeos, dotLRN, ILIAS, LON-CAPA, Moodle, OpenUSS, Sakai электрондук окутуу платформаларынын функционалдуулугун жана техникалык аспекилерге негизделген көрсөткүчтөрү (функционалдуулук/functionality, колдонуучулук/usability, документация/documentation, коом менен байланыш/community, коопсуздук/security, камсыздоо/support жана ыңгайлаштыруу/adoption) боюнча салыштырмалуу анализ жүргүзгөн. Жыйынтыгында Moodle окутуу тутумунунда көптөгөн форум, тестирлөө сыяктуу кошумча өзгөчөлүктөргө ээ болуп, андан тышкары адаптивдүүлүк көрсөткүчү боюнча да эң жакшы жыйынтык берген.

(Melton, 2008) Moodle окутуу тутумунун катталуу процессин жана тапшырманы тапшыруу процессин колдонуу үчүн канчалык деңгээлде оңой, б..а. анын колдонуучулук (usability) тарабын DECIDE аспабы жардамы менен тестирлеген. Тестирлөөдө сайтка кирүү (log in), файлдарды жүктөө жана түшүрүү, сайттан чыгуу сыятуу бир канча көрсөткүчтөр аркылуу веб сайттын колдонуучулук көрсөткүчүн карап чыккан. Жыйынтыгында бир топ колдонуучулар программды ачуу, тексти терүү, сфайлды сактоо программдан чыгуу сыяктуу аракеттерди жеңил деп табышты.

(Beer et al., 2010) тарабынан аткарылган изилдөөдө, CQ University Moodle тутумун бирдиктүү окутууну башкаруу тутуму катары кабыл алынгандан кийин бул тутумдагы берилиштерди колдонуу деңгээлин аныктоо үчүн студенттердин катышуу көрсөткүчү эсептешкен. Бул эмгекте Moodle жана Blackboard окутууну башкаруу тутумдарына колдонуучулардын кирген сайттарынын орточо саны (average pages per visit per user), колдонуучулардын сайтта өткөргөн орточо убакыт (average time spent on site by users) сыяктуу көрсоткүчтөр боюнча салыштырмалуу анализ жүргүзгөн. Жыйынтыкта мугалимдин студенттердин сабакка катышуусуна жана өздөштүрүүсүңо таасири чоң деп табылган. (Hock & Mahmud, 2015) эмгегинде Moodle, ILIAS and Atutor отутууну башкаруу

тутумдарынын колдонуучулук факторлорун аныктоо үчүн ишстолунда, компьютерде тестирлеп жыйынтыктарын салыштырыруу менен бул тутумдардын колдонуучулук деңгээлин каралган. салыштырмалуу тестирлөө бир канча этаптан камтып, бир канча критерия боюнча баалоо жүргүзүлгөн, жыйынтыкта Натыйжада, ILIAS башка эки LMSке салыштырмалуу маселерди аткаруу үчүн дагы узак убакыт пайдалангандыгын көрөттү.

3. Изилдөө Методологиясы

3.1. Изилдөө суроосу.

Жогоруда айтылгандай эле, Moodle тутуму вебсайт түрүндө курулуп, интернет аркылуу иштөөчү программдык жабдык. Демек, бул тутумду канча окуучу (студент) колдонуп атканын ченөө үчүн, бир күн же бир ай ичинде сайтка болгон кайрылуулар аркылуу эсептөөгө болот. Бул кайрылуулардын саны, тутумдун эффективдүү колдонулушунун көрсөткүчү десек болорун кайрадан кайталап кетели.

Ал эми версайттарга колдонучууну тартуу үчүн, бул сайт техникалык тараптар колдонууга оңой, бат иштеген, жана мазмуну ыңгайлуу жайгашкан болушу зарыл. Бул сыяктуу көрсөткүчтөр туура жөндөлгөн болсо, бул сайттарды интернет аркылуу табуу дагы оңой болмокчу. Бул көрсөткүчтөр, Издөө Тутумду Оптималдаштыруу (ИТО, SEO - Search Engine Optimization) көрсөткүчтөрүнүн арасына кирет. Башкача айтканда, Издөө Тутумун Оптималдаштыруу - бул издөө сайттары аркылуу издөөдө веб-сайтыңызга кирген трафиктин санын жана сапатын жогорулатуу практикасы жана бул аркылуу веб-сайттын колдонуучулардын санын көбөйтүү процесси. Ошондуктан бул изилдөөнүн алкагында, Орто Азияда жайгашкан Кыргызстан, Казакстан, Өзбекистан жана Тажикистан мамлекетеринде пандемия учурунда канчалык деңгээлде Moodle электрондук окутууну башкаруу тутуму колдонулганын, колдонуучулардын санынына ал сайттын жөндөөлүсүүнө көз каранды болуп-болбогону каралып чыкты. Изилдөө суроосу,

ИТО көрсөткүчтөрү, дистанттык билим берүү сайттарына кирген колдонуучулардын санына таасирин тийгизеби?

деп түзүлдү.

3.2. Материалдар

Биринчиден, Кыргызстан, Казакстан, Өзбекистан жана Таджикистан мемлекеттерде Moodle тутумун колдонгон ондон университет тандалып алынды. Бул үчүн BuiltWith сервиси колдонулду (BuiltWith® Pty Ltd., 2020). Пандемия учурунда канчалык денгээлде Moodle окутуу платформасы колдонулганын талдоо үчүн университеттер студенттеринин саны жана Moodle тутумуна кирген студенттердин саны боюнча нормализация аткарылгандан кийин Орто азия унивекрситтеринде канчалык деңгээлде колдонуланын талданган.

Айтылгандай эле, SEO (Search Engine Optimization) Издөө тутумду оптималдаштыруу (ИТО) колдонуучунун конкреттүү сурамдары үчүн издөө тутумунун натыйжалуулугун жакшыртуу максатында ички жана тышкы оптималдаштыруу иш-чараларынын жыйындысы болуп эсептелет. Ал эми ички Издөө тутумун оптималдаштырууну бир бөлүгү ички издөө тутумду оптималдаштыруу (On-page SEO): сапаттуу мазмун (content), HTML, мета дата

жана сайттын жүктөлүү ылдамдыгы (Page Load Speed) сыяктуу параметрлерди анализдөө жана анализ негизинде оптималдаштыруу мүмкүнчүлүгүн түзүп берет.

Бул изилдөөдө, ИТО көрсөткүчтөрүн чыгаруу үчүн Seobility.net булут сервисинин SEO пайы (score) ички SEO параметрлери алынды. Бул параметрлар катары: мета маалымат(meta-information), барак сапаты (page quality), барак түзүмү(page structure), шилтеме түзүмү (link structure), сервер жана ички факторлор. Moodle окууну башкаруу тутумун колдонгон жогорку окуу жайлардын веб сайттарынын SEO анализи Seobility.net жардамы менен ишке ашкан.

4. Натыйжалар

4.1. Moodle тутуму жана сайтка киргендердин саны

Талдоо үчүн, веб сайтка кирген колдонуучулардын саны ЖОЖдогу студенттердин санына бөлүнгөн. Бул нормалдаштыруу караты белгилүү болгон эсптөө, веб сайтка киргендеридн санын нормалдаштыруу үчүн аткарылды, анткени айрым университеттерде башка университтерге караганда студенттер көп болшу мүмкүн, жана албетте бул сайтка көбүүрөк траффикке (б.а., көбүрөөк сандагы колдонуучу кирүүгө) алып келет. Студенттердин саны жөнүндө маалыматтар өлкөлөрдүн Билим берүү министрликтери жана статистика кызматтары берген ачык маалымат булактарынан алынды (Өзбекстан Республикасынын Статистика боюнча мамлекеттик комитети., 2019; Кыргыз Республикасынын Билим берүү жана илим министрлиги, 2020). Бирок, Тажикстандын ЖОЖдорунда студенттердин саны жөнүндө ачык маалыматтар жок болгондуктан, бул маалыматтар университеттердин веб-сайттарынан алынып, айрым учурларда болжолдуу сандар келтирилген.

Баруулардын саны менен SEO мүнөздөмөлөрүнүн ортосундагы байланышты изилдөө үчүн, корреляциялык анализ жүргүзүлдү. Жыйынтыгына ылайык, киргендердин саны тышкы факторлор менен байланышкан, башкача айтканда веб-сайт башка ресурстарда канчалык көп көрсөтүлсө, ошончолук көп кирүүчүлөр болот. Корреляция 0.395 болсо дагы, статистикалык мааниге ээ болуп, p = 0.021 (1-таблица) менен аныкталды.

1-таблица. SEO мүнөздөмөлөрү жана сайтка киргендердин саны жана сайттагы кармалуу убактысы корреляциясы.

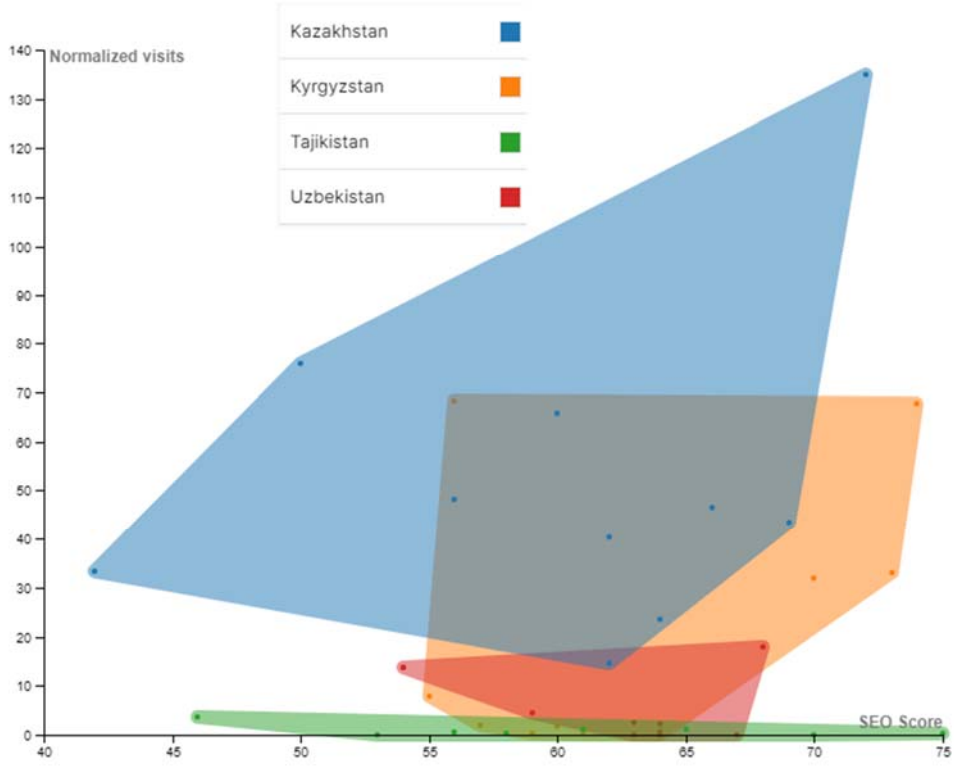
Көрсөткүчтөр	Пеарсон корреляциясы	Маанилүүлүк деңгээли.
сайтка киргендердин саны (нормалдаштырылган) - сырткы факторлор	.395	0.021
сайтта кармалуу убактысы - веб баракчасынын түзүмү	.339	0.05

Башка жагынан, сайтта кармалуу убактысы веб баракчанын түзүмү менен корреляция аткарылган. Демек, веб баракчанын түзүмү канчалык жакшы болсо,

колдонуучу вебсайтта ошончолук көп кирет; корреляция 0.339 жана p = 0.05 түзгөн.

4.2. Орто Азияда мамлекеттери боюнча веб сайтка кирген колдонуучулардын санын талдоо

Вебсайттарга кирген колдонуучулардын, бул сайттардын ИТО көрсөткүчтөрүнөн көз караандылыгын талдоо үчүн башкы кадамда визуалдаштыруу аспап жыйынтыктарын сунмакчыбыз. 1-сүрөттө көргөнүбүздөй, Казакстан жогорку окуу жайларынын Moodle тутумдарыныны ИТО көрсөткүчтөрү жана бул сайттарга кирген колдонуучулардын саны эң жогору болуп табылган. Бул жерде эске салып кете турган нерсе - вебсайтка кирген колдонуучулардын саны нормалдаштырылган, башкача айтканда, ар бир студент сайтка акыркы айда канча жолу киргени орточо эсеп менен чагылдырылган. Ошол эле учурда, экинчи оорунда бул эки параметр боюнча Кыргызстандын жогорку окуу жайларына тааныдык болгон Moodle тутумдары оорун алганын көрө алабыз; бул жерде ИТО упайынын Казакстан сайттарына караганда салыштырмалуу жогору болушуна карабастан, колдонуучулардын саны аларга салыштырмалуу аз экенин дагы көрө алабыз. Бирок, индивидуалдык салыштырууга карай турган болсок, Казакстан сайттарынын экөөнө болгон трафик, жана аркасынан төртк Кыргызстандын окуу жайларынын сайттарына болгон тарафик оорун аларын көрө алабы. Өзбекистандын жогорку окуу жайларына тааныдык болгон Moodle тутумдары траффик боюнча үчүнчү оорунда болгонун жана веб-сайттардын ИТО упайларынын эң төмөн болгонун дагы Сүрөт 1ден көрсөк болот.



1-сүрөт. Орто Азия мамлеттериндеги колдонуучулардын нормалдаштырылгансаны саны жана ИТО упайынын катышы

Ошондой эле, көргөнүбүздөй, Сүрөт 1де берилген визуалдаштырууга жараша, Тажикинстандын жогорку окуу жайларына тааныдык болгон Moodle тутумдарынын ИТО упайынын салыштырмалуу жогору болушуна карабастан, колдонуучулардын саны аз экенин дагы көрө алабыз.

Бул айырмалардын статистикалык маанилүүлүгүн текшерүү үчүн, ар бир мамлекеттин сайттарынын нормалдаштырылган орточо траффик упайларын салыштыруу үчүн ANOVA анализа жүргүзүлдү. Жыйынтыгына ылайык, жалпы айырмачылыктардын мааниси .001 болду. Post-Hoc жыйынтыгы көрсөткөндөй, эң көп кирген веб-сайттар Казакстандын университеттеринин веб-сайттары; орто эсеп менен алганда, бир айда ар бир колдонуучу веб-сайтка 52,64 жолу кирген. Эң аз кирүү саны тажик веб-сайттарынын арасында байкалган - ар бир колдонуучу бир айдын ичинде сайтка 1,15 жолу кирген (2-таблица).

2-таблица. Мамлекеттерге карата веб сайтка кирген колдонуучулардын (нормалдаштырылган) саны тууралуу ANOVA анализинин жыйынтактыры

(I) Мамлекет	Орточо	Стд. чет.	(J) Мамлекет	Орточо айырма (I-J)	Стд. ката.	Маан.
Кыргызстан	21.34	27.69	Өзбекистан	14.34	11.53	.605
			Казакстан	-31.31*	10.87	.035
			Тажикистан	20.19	12.55	.389
Өзбекистан	7.00	7.08	Кыргызстан	-14.34	11.53	.605
			Казакстан	-45.65*	11.53	.002
			Тажикистан	5.85	13.12	.970
Казакстан	52.64	34.08	Кыргызстан	31.31*	10.87	.035
			Өзбекистан	45.65*	11.53	.002
			Тажикистан	51.49*	12.55	.002
Тажикистан	1.15	1.29	Кыргызстан	-20.19	12.55	.389
			Өзбекистан	-5.85	13.12	.970
			Казакстан	-51.49*	12.55	.002

*. Орточо айырма 0,05 деңгээлинде олуттуу.

Эң чоң айырмачылык казак жана тажик университеттеринин веб-сайттарынын орточо санынын ортосунда болгон - 51.49 кирүү айырмасы. Казак жана кыргыз университеттеринин веб-сайттарына киргендердин орточо айырмачылыгы эң төмөн болгон - 31,31. Казакстандык веб-сайттардын башка үч мамлекеттин веб-сайттарына киришиндеги бул айырмачылыктар статистикалык жактан маанилүү деп табылды.

5. Корутунду

Бул изилдөөнүн максаты - Борбор Азиянын төрт мамлекттериндеги Moodle платформаларынын колдонулуш өзгөчөлүктөрүн талдоо болгон. Moodle тутумдарынын ИТО баллынын университетте окуган студенттердин бул

сайттарды канчалык деңгээлде колдонооруна болгон таасири талданды. Ошондой эле, ар кайсы өлкөлөрдө Moodle колдонуунун айырмачылыгы изилденген. Жыйынтыктарга жараша, окутууну башкаруу сайтына кирген студенттердин саны, сырткы факторлор катары билинген бул сайтка канчалын деңгээлде башка булактардан шилтемелер берилгендиги менен түздөн түз байланышы болгону аныкталды. Мындан тышкары сайтта кармалуу убактысы (Visit duration) - веб баракчасынын түзүмүнө жараша экендигин талдоо жыйынтыктарынан чыгып келгенин көрө алабыз.

Жогоруда айтып кеткендей, ар бир программдык жабдыктын ийгиликтүү колдонулушу - бул жабдыкка болгон кайрылуулар менен эсептелинеери маалым. Сайттын ырастоолору жана контент сапаты жогору болушу, университеттер тарабынан колдонулган Moodle тутумдарына студенттердин кызыгуусун арттыра турганын айта алабыз. Эгерде бул көрсөткүчтөр колдонуучулар үчүн ыңгайсыз боло турган болсо, анда мугаалимдер жана окуучулар башка технологиялар аркылуу (мисалы пандемия учурунда көп колдонулган WhatApp, Telegram сыяктуу тез кабарлашуу кызматтары же э-куржундардын) окутуу материалдарды бөлүшүүгө аргасыз болушат. Бул изилдөөдө алынган жыйынтыктарга таянып, онлайн билим берүүнү окутууну башкаруу тутуму аркылуу берүүдө эң ийгиликтүү практика Казак университетеринде өткөрүлүп атканын көрө алабыз. Бирок Тажик жогорку окуу жайларынын сайттарына карап, маркетинг стратегияларынын жана окутуучу персонал жана студенттердин маалымат жана кабарлашуу инфрастуктурасына жетүү мүмкүнчүлүктөрү дагы эске алынышы керек болгонун айта алабыз.

Изилдөөнүн чектөөлөрү катары, изилдөөдө камтылган өлкөлөрдөгү маалымат жана кабарлашуу инфрастуктурасы тууралуу малыматтардын талдоодо эсепке алынбагандыгын айта алабыз, жана кийинки изилдөө багыты катары бул түр талдоолор ишке ашырыла турганын пландалууда.

Адабияттар

- Al-Ajlan, A., & Zedan, H. (2008). Why moodle. 12 IEEE International Workshop on Future Trends of Distributed Computing Systems, 58-64.
- Beer, C., Clark, K., & Jones, D. (2010). Indicators of engagement. ASCILITE, 1(Proceedings ascilite Sydney), 75-85.
- BuiltWith® Pty Ltd. (2020). Builtwith. https://builtwith.com/
- Hock, S. Y., & Mahmud, M. (2015). Comparing the usability and users acceptance of open sources learning management system (LMS. International Journal of Scientific and Research Publications, 5(4), 1-5.
- Melton, J. (2008). The LMS Moodle: A usability evaluation. Prefectural University of Kumamoto.
- Moodle. (2020). Moodle Statistics. Moodle. https://stats.moodle.org
- Казакстан Республикасынын Стратегиялык пландаштыруу жана реформалар агенттигинин Улуттук статистика бюросу. (2020). жогорку окуу жайлар. https://stat.gov.kz/api/getFile/?docId=ESTAT099839
- Кыргыз Республикасынын Улуттук Статистикалык Комитети. (2021). Кыргыз Республикасынын Улуттук статистика комитети. Жогорку окуу жайлардын студенттердин саны. http://www.stat.kg/ru/opendata/category/342/
- Өзбекстан Республикасынын Статистика боюнча мамлекеттик комитети. (2020). O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI DAVLAT STATISTIKA QO`MITASI.

Контингент студентов высших образовательных учреждений Республики Узбекистан. https://opendata.gov.uz/ru/datasets/1599?DataSetSearch%5BG1%5D=&DataSetSearch%5BG2%5D=&DataSetSearch%5BG3%5D=&DataSetSearch%5BG4%5D=&DataSetSearch%5B

- Тажикстан Республикасынын Президентине караштуу Статистика агенттиги. (2020). Агентство по статистике при Президенте Республики Таджикистан. жогорку окуу жайлар. http://stat.ww.tj/library/ru/higher_education.xls

Yapay Zeka Yöntemleriyle Üstyapı Performans Tahmini

Merve Siper[1], Abdullah Erdal Tümer[2]
[1]Necmettin Erbakan Üniversitesi
[2]Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi
h-mcetingul@kgm.gov.tr, abdullah.tumer@manas.edu.kg

Özet: Artan araç sayısına bağlı olarak karayolu ihtiyacının planlanması, mevcut karayollarının hizmet kabiliyetini koruyabilmesi ve bakım onarımının yapılabilmesi için üstyapı yönetim sistemi kullanılması zorunlu hale gelmektedir. Üstyapı Yönetim Sisteminden tam anlamıyla yararlanabilmek için karayolları ağının geleceği hakkında güvenilir ve doğru tahminler yapması beklenmektedir. Performans göstergeleriyle yapılacak doğru tahminler sayesinde kısıtlı kaynak ve bütçeyle yapılacak yatırımlar anlamlı ve zamanında yapılmış olacaktır. Teknoloji çağıyla birlikte veri madenciliğinin uygulama alanları her alanda gelişme göstermektedir. Genellikle tahminle ve sınıflandırma yapan birçok veri madenciliğine dayalı uygulamalar bulunmaktadır. WEKA veri madenciliği alanında ücretsiz ve açık kaynak kodlu sıklıkla tercih edilen uygulamalardan biridir. Bu çalışma ile Weka ile üstyapı yönetim sistemi için üstyapı performans modelleri geliştirilmiştir. Üstyapıların performans göstergesi olarak kullanılan değerlerden uluslararası düzgünsüzlük indeksinin (IRI) verileri toplanarak değerlendirilmiştir. Modellerde kullanılan veriler Hergüner (2009)'den elde edilen verilerdir. Modellerin girdisi olarak üzerinde araştırma yapılan yollardaki bozulmalara sebep olan etkenler incelenmiştir Weka programı kullanılarak veriler analiz edilmiştir. Düzgünsüzlük değeri olan IRI değerinin tahmini için Regresyon analizi, yapay sinir ağları yöntemlerinden faydalanılarak üstyapı performans tahmin modelleri geliştirilmiştir. Oluşturulan modellerin çıktı değeri olan IRI değeri gerçek değerlerle kıyaslanıp yakın sonuçlar elde edilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Yapay zeka, Veri madenciliği, Weka, Üst yapı yönetim sistemi

1. Giriş

Günümüz teknolojisi ile birlikte ülkelerin gelişmişlik düzeyinin belirlenmesinde ulaşım oldukça etkilidir. Bu nedenle yapılan yatırımlar çoğunlukla ulaşımı kapsamaktadır. Gerek şehir içi gerekse şehirlerarası ulaşım oldukça önemlidir (MOROVA et al., 2013). İnsanlar farklı ulaşım yollarını tercih ederlerken yer, konfor, güvenlik ve hız gibi konuları göz önüne almaktadırlar. Bu nedenle ulaşımı sağlamada aktif olarak tercih edilen karayolu ağlarının güvenliği ve konforu sağlaması zorunludur.

Bilinen en temel ulaşım türlerinden olan karayolu ulaşımı otomotiv teknolojisinin de gelişmesiyle birlikte artan taşıt sayısına bağlı olarak karayoluna daha çok ihtiyaç duyulmuştur. Bu karayolu gereksinimini karşılamak için artan üst yapılar ve bozulmaya maruz kalan yapıların bakım onarımı için üstyapı yönetim sistemi oluşmuştur. Geçen her sene mevcut yollara eklenen yeni yol ağlarıyla toplam yol uzunluğu artan karayolları ağının bakım onarım için fazlaca bütçeye ihtiyaç duyduğu aşikârdır. Bu yüzden asfalt betonuyla kaplanan yolların sınırlı kaynakları en verimli biçimde kullanıp Üst Yapı Yönetim Sistemini kullanması kaçınılmazdır.

Karayolları Genel Müdürlüğünün görevi ise sürücülerin isteklerini karşılayacak, güvenilir, rahat, güncel ihtiyaçlara cevap verebilen, yasalar ile yetkilendirilip bu doğrultuda il ve devlet yollarını hazırlamak, her durumda kullanılabilir olduğundan emin olup bakımını ve onarımını yapmak amacıyla ülkenin kalkınmasına yardımcı olmaktır. Karayolları Genel Müdürlüğü, kendisine ayrılan bütçe ile karayolu yatırımlarını en verimli şekilde kullanması gerekmektedir.

1960'lı yıllarda var olan kaynakların en doğru şekilde kullanılmasıyla ortaya çıkan üstyapı yönetimi otomobil sektöründeki gelişmelerle birlikte doğan karayolu ihtiyacı ve var olan yapıların zamanla bozulmaya başlaması ile üstyapı yönetimi zorunlu hale gelmiştir (Haas et al., 1994). Üstyapının durumunu belirlemede ilk olarak görsel değerlendirmelerden faydalanılmıştır. Sonraki yıllarda ise görsel değerlendirmeler yerine deneysel yollar tercih edilmiştir. Bu amaçla yapılan tahribatlı deneylerin güçlüğü ve bazı sıkıntıları sebebiyle ise tahribatsız deneyler geliştirilmiştir. Fakat yapılan bu deneyler her ne kadar üstyapının durumunu ve gücünü gösterse de sürüş konforuna dair sonuç verememektedir. Bu amaçla ilk olarak 1956-1960 yıllarında ABD'de Amerikan Karayolu ve Ulaştırma Teşkilatı AASSHO Road Test ile üstyapı üzerinde taşıt ile seyahat ederken verdiği puanlamaların ortalamasını kullanan bir gösterge fikrini öne sürmüşlerdir. Ancak bu değerlendirme değişken olabileceği için üstyapı şirketleri daha sabit ve güvenilir yöntemleri kullanmak istemişlerdir. 1960-1970 yıllarında ilk geliştirilen ÜYS den en kapsamlı olanı "project123" adıyla Teksas Üniversitesi ve Teksas İl Özel İdaresinin ortaklığıyla yönettiği sistemdir. 1980 yıllarda ise oldukça az bölgede ÜYS kullanılırken günümüzde 50'yi aşkın bölge Üst Yapı Yönetim Sistemi kullanmaktadır (HergÜner and AĞar, 2011).

Üst Yapı Yönetim Sistemi ilk ölçümlerinde performans tahmin faktörü içermiyordu. İlerleyen zamanlarda sadece üst yapının yaşı gibi bir etkene bağlı en basit düzeyde performans tahmin modeli geliştirildi. Şu anda ise uygulanan modellerde iklim durumu, trafik yükü gibi değişkenlere ait veriler kullanılarak farklı performans tahmini yapıldığı gibi mekanik prensiplerle çalışan modellerde mevcuttur. Yapay zekâ teknikleriyle uygulanacak olan modeller ise geleceğin beklentilerindendir. Başarılı bir şekilde çalışacak olan Üst Yapı Yönetim Sistemleri için yalnız inşaat mühendisleri değil sistem mühendisi, bilgisayar mühendisi, finans uzmanı, ekonomistler gibi farklı birçok alandan işin uzmanlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışma ile üstyapı yönetim sistemi için üstyapı performans modelleri geliştirilmiştir. Modellerin girdisi olarak üzerinde araştırma yapılan yollardaki bozulmalara sebep olan etkenler incelenmiştir. Üstyapı performansına etki eden verilerinin iklim ve trafik verileriyle ilişkisi araştırılmıştır. Bu sayede, performans göstergesi olan değişkenin, bozulmaya etki eden değişkenlerin hangisiyle daha yakından ilişkili olduğu ortaya çıkarılmıştır. Üstyapıların performans göstergesi olarak kullanılan değerlerden uluslararası düzgünsüzlük indeksinin (IRI) verileri toplanarak değerlendirilmiştir. Modellerde kullanılan veriler (Hergüner, 2009)'den elde edilen verilerdir. Weka programı kullanılarak veriler analiz edilmiştir. Düzgünsüzlük değeri olan IRI değerinin tahmini için Regresyon analizi, yapay sinir ağları yöntemlerinden faydalanılarak üstyapı performans tahmin modelleri geliştirilmiştir. Geliştirilen modellerin performansları korelasyon katsayısı R, kök ortalama kare hata (Root Mean Square Error, RMSE) ve ortalama mutlak hata (Mean Absolute Error, MAE) değerleri gösterilmiştir. Sonuç olarak oluşturulan modellerin çıktı değeri olan IRI değeri gerçek değerlerle kıyaslanıp yakın sonuçlar elde edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Veri madenciliği verilerden bilgi edinme amaçlı kullanılan tekniklerin bütündür. Yapay zeka algoritmalarıyla birlikte istatiksel analiz teknikleri bir arada kullanılarak veri içerisindeki saklı bilgilerin açığa çıkarılması sağlanmış olur. Veri madenciliği uygulanması kapsamında birçok ticari ve açık kaynak kodlu programlar mevcuttur. Bu çalışma ile de Veri madenciliği programlarından Weka kullanılabilir ve kolay

anlaşılabilir olması açısından tercih edilmiştir. WEKA programı Yeni Zelanda'da bir proje olarak başlayıp Waikato Environment for Knowlege Analysis kelimelerinin baş harflerinden oluşmaktadır. Weka üzerinde makine öğrenmesi ve istatistik ile ilgili pek çok kütüphane hazır olarak gelmektedir. Veri ön işlemesi, regresyon, sınıflandırma, gruplandırma özellik seçimi gibi kütüphanelere çok kolay bir şekilde erişilebildiği için tercih edilmiştir.

Üst yapı yönetimi ağ düzeyinde ve proje düzeyinde olmak üzere iki aşamada uygulanmaktadır. Üst Yapı Yönetim Sistemi için bir nevi veri tabanı oluşturan ağ düzeyinde analiz mevcut durum değerlemesi yapıp planlama amaçlı kullanılır. Yapılması gereken yolların ayrıntılı projelendirilme yapılması içinse proje düzeyinde analiz yapılmaktadır (Kırbaş, 2007).

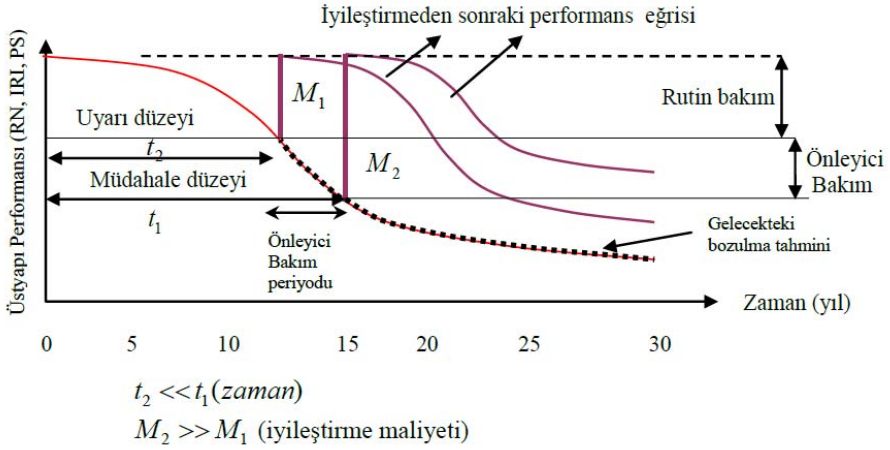
Düzgünsüzlük bir üstyapının bozulmasında kullanılan en önemli değerdir. Kabaca düzgünsüzlük kavramı yolu kullananların sürüş kalitesi ve konforu tarafından memnun kalıp kalınmaması olarak tanımlanmaktadır. Bu memnuniyet sürücünün ya da yolcunun tahammülü, aracın özellikleri ve hıza bağlı olarak değişebilmektedir. Yapılan araştırmalar sonucu yüzey düzgünsüzlüğü yolların hizmet kabiliyetini büyük ölçüde etkilemektedir. IRI değeri profilometre yardımıyla ölçülmektedir.

$$IRI = \frac{1}{L}\int_0^{L/S} |Z_s - Z_u| dt$$

IRI Düzgünsüzlük değeri m/km,
L profilin uzunluğu km,
S modellenen hızdır 80 km/h,
Z_s hareketli kütlenin yüksekliğinin zaman türevidir,
Z_u hareketsiz kütlenin yüksekliğinin zaman türevidir (Morrow, 2006).

Performans modellemesi üst yapı yönetim sisteminin ömrünü, tasarımını ve finansal etkisini önemli derecede yönlendirir (Serin, 2009). Bu bakımdan ağ düzeyinde analizde olduğu kadar ve proje düzeyinde analizin de yapı taşlarındandır. Yolların performansını koruyabilmek için üst yapının performans ve bozulma tahminini en hatasız oranda bulabilmek gerekmektedir.

Herhangi bir yol kesiminin üst yapısının gelecekteki durumu aynı zamanda incelenemeyeceği için tahmin edilebilir olmalıdır. Performans eğrileri kullanılarak belirli bir zaman için bu tahmin yapılabilmektedir. Klasik bir performans eğrisi yolun gelecekteki bozulmasına göre bakım onarım zamanını göstermektedir. Bu eğri ile rehabilitasyon seçeneklerinin de etkisi görülmektedir. Üst yapının ömrünü de etkileyen bu bakım stratejileri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 1: Üstyapı performans eğrisi (Hergüner,2009)

Özetle doğru veri tabanına sahip (yapım tarihi, IRI değeri, YOGT vb.), bozulmayı etkileyen değişkenleri ve ölçütleri olan bir üst yapı mevcutsa bir tahmin modellemesi yapılabilmektedir (Terzi, 2006).

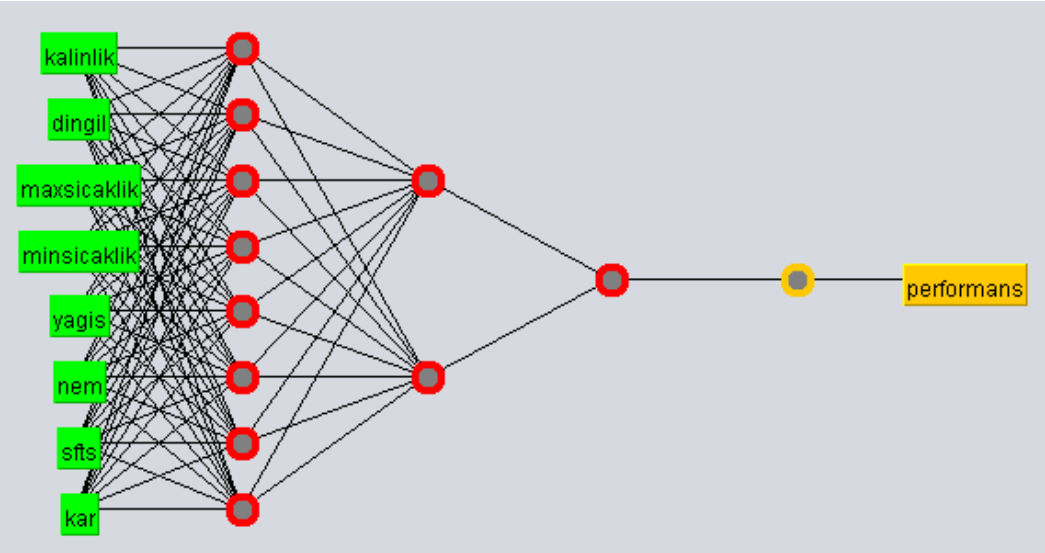
Modelleme yapılırken Regresyon, Yapay Sinir Ağları kullanılarak performans göstergesi olarak seçilen IRI değeri tahmin edilmeye çalışılmıştır. Modellerin oluşturulmasında Weka Programı kullanılmıştır.

Veri setleri oluşturulurken performansa etki edeceği bilinen parametreler seçilmiştir. Korelasyon matrisi sonucu trafik verileri, iklim bilgisi, üstyapı kalınlığı gibi üstyapının bozulmasında etkisi düşünülen parametreler modelin girdisi olarak kabul edilmiştir. Modelin çıktısı ise belirtildiği üzere IRI değeri olacaktır.

Performans tahmininde kullanılan yöntemlerden bahsedecek olursak;

Regresyon Analizi: Regresyon işleminin amacı bir veya daha fazla parametrenin başka parametreler yardımı ile tahmin edilmesini sağlayan ilişkileri arayıp bulmaktır (İncegül, 2010). Öncelikle kullanılacak olan bağımlı değişkeni bağımsız değişkenler yardımı ile belirlenmektedir. Burada dikkat edilecek husus bağımlı değişkenin doğru olması ve bağımsız değişkenlerin de seçiminde ise ilgili değişkenlerin seçilmesi oldukça önemlidir. Seçilen değişkenler ile bağımlı değişkenin arasındaki ilişki korelasyon katsayısı R ile gösterilmektedir.

Yapay Sinir Ağları: Yapay sinir ağları ile dış ortamdan yani eğitim örneklerinden gelen girdiler ağırlıklar yardımıyla hücreye bağlanıp toplama fonksiyonu yardımıyla toplam girdi hesaplanır toplam girdi aktivasyon fonksiyonundan geçerek çıktı hesaplanmış olmaktadır (Öztemel, 2003).



Şekil 2: Weka'da modellenen YSA mimarisi

3. Bulgular

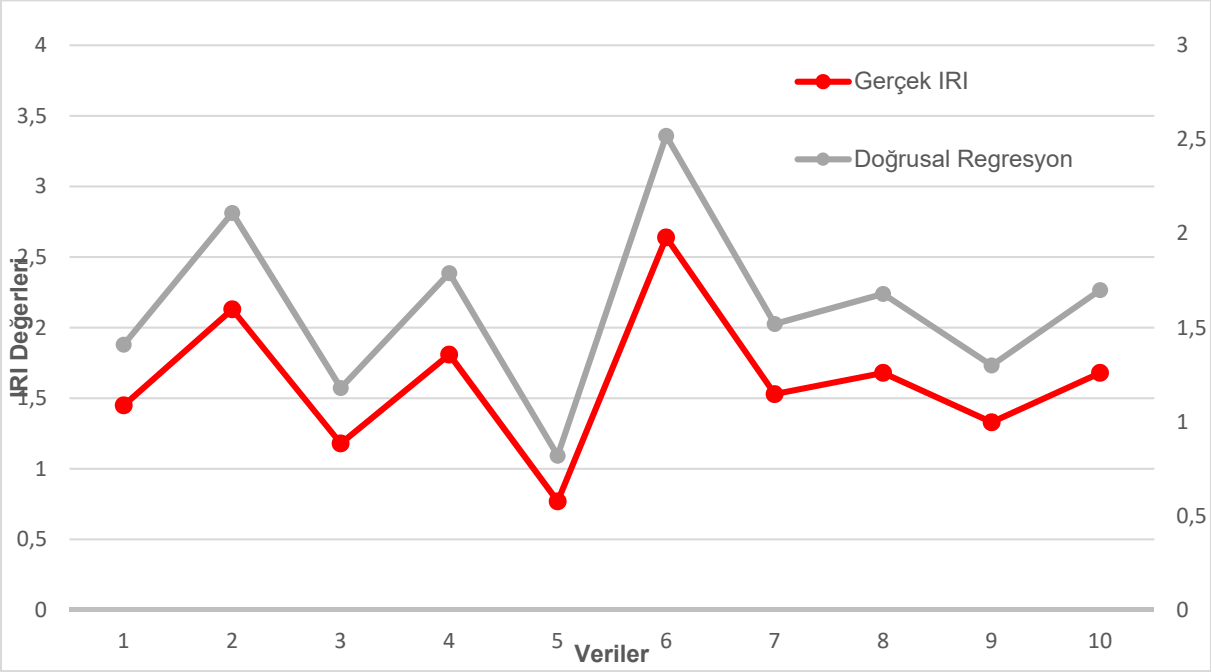
Üstyapı performans göstergesi olan IRI için kullanılan algoritmalar; Regresyon modellerinden doğrusal regresyon ve basit doğrusal regresyon ve yapay sinir ağları kullanılmıştır. Tabloda bu çalışmada kullanılan algoritmaların performans karşılaştırmalarına yer verilmiştir. Bu tabloda ölçülen parametreler R, MAE, RMSE değerleridir.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{t=1}^{n}(Y_{t(\text{ölçülen})} - Y_{t(model)})^2}$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n}\sum_{t}^{n}\left|Y_{t(\text{ölçülen})} - Y_{t(model)}\right|$$

	R	MAE	RMSE
Doğrusal Regresyon	0.9482	0.1484	0.1904
Basit Doğrusal Regresyon	0.9569	0.1207	0.1778
8.2.1 log	0.9331	0.39	0.5223

Tablo 2: Modellerin WEKA analiz sonucu



Grafik 1: En iyi model ile gerçek değerlerinin grafiği

Gerçek IRI	Doğrusal Regresyon	Basit Doğrusal Regresyon	8.2.1.log
1.45	1.41	1.44	1.45
2.13	2.11	2.12	2.11
1.18	1.18	1.19	1.19
1.81	1.79	1.81	1.80
0.77	0.82	0.77	0.82
2.64	2.52	2.63	2.59
1.53	1.52	1.52	1.51
1.68	1.68	1.69	1.70
1.33	1.30	1.32	1.34
1.68	1.70	1.71	1.72

Tablo 2: Tahmini değerlerle gerçek değerlerin karşılaştırılması

4. Sonuçlar

Karayollarında yapılan çalışmaların daha az bütçeyle yapılmasının yolları aranmakta olup bu bağlamda mevcut yapıların tekrar yapılmaktansa yenilenmesi onarılması gibi çalışmalara daha çok önem verilmiştir. Bunu sağlamak amacıyla yol ağının büyük çoğunluğunda Üst Yapı Yönetim Sisteminin (ÜYS) uygulanması mecbur kılınmıştır. Bu amaçlanan hedefe ulaşmak için, ÜYS bir yol ağının geleceği ile ilgili doğru ve güvenilir performans ön tahmini yapmalıdır. Bu nedenle, periyodik olarak ölçülen üstyapı

mevcut performansları değerlendirilerek Üstyapı Bozulma Tahmin Modelleri geliştirilmiştir.

Yolların performansının değerlendirilmesi sırasında IRI sonuçları, yol boyu yapılan bozulma etütleri, kısım kısım yapılan iyileştirmeler dikkate alınmıştır. Regresyon analizi, yapay sinir ağları modelleri kullanılarak oluşturulan bozulma tahmini modelinden çıkan sonuçlar ile gerçek düzgünsüzlük ölçümleri kıyaslanmıştır. Yapılan korelasyon matrisi sonucu incelenen bozulma tahmin modellerinde giriş verisi olarak trafik verisi olarak üstyapıdaki bozulmaların sebebi olan eşdeğer standart dingil yükü T_8.2 iklim verileri, üstyapı kalınlığı ve zeminin durumu gibi tüm etkenler modelin girdisi olarak dikkate alınmıştır. Modelin çıktı verisi düzgünsüzlük değerleridir.

Yapay sinir ağları, regresyon yöntemlerinden basit ve doğrusal regresyon modelleri kullanılmıştır. Bahsedilen yöntemlerin Weka analizi sonucu araştırma bulguları gösterilmiştir. Performans tahmin modellerinden bahsedilerek çıkan sonuçlar ve hata oranlarına detaylıca yer verilmiştir. Tüm performans modellerinin kıyası yapılmış olup en iyi modele karar verilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak elde edilen verilerin neticesinde modelin yeterliliğini gösteren R değerine göre en uygun modelin basit doğrusal regresyon modelidir.

Çalışmanın sonucu olarak sürüşe en çok etkisi olan parametreler ve acil onarılması gereken yolların kesimleri bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışmadaki veriler Dr. Ahmet Taner HERGÜNER tarafından KGM' nin otoyollarından toplanılan verilerdir. Bu verileri kullanmama izin verdiği için hocama teşekkür ederim.

Kaynaklar

- HAAS, R., HUDSON, W. R. & ZANIEWSKI, J. P. 1994. Modern pavement management.
- HERGÜNER, A. T. 2009. Türkiye Otoyol Ağı İçin Üstyapı Yönetim Sistemi. İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ.
- HERGÜNER, A. T. & AĞAR, E. 2011. Türkiye Otoyol Ağı için üstyapı performans tahmin modellerinin geliştirilmesi. İTÜDERGİSİ/d, 9.
- İNCEGÜL, M. 2010. Türkiye De Esnek Üstyapı Bozulmalarının Çevre Etkileri Göz Önüne Alınarak Modellenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KıRBAŞ, U. 2007. Üstyapı yönetim sistemi ve Beşiktaş ilçesi örneğinde uygulama olanaklarının araştırılması.
- MOROVA, N., SERİN, S., TERZİ, S. & SALTAN, M. 2013. Prediction of the pavement serviceability ratio of rigid highway pavements by artificial neural networks. İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi, 2, 12-25.
- MORROW, G. 2006. Comparison of roughness measuring instruments. University of Auckland.
- ÖZTEMEL, E. 2003. Yapay sinir ağlari. PapatyaYayincilik, Istanbul.
- SERIN, S. 2009. Karınca kolonisi yaklaşımıyla karayolu üstyapı rutin bakım çalışmalarının planlanması. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- TERZI, S. 2006. Modeling the Pavement Present Serviceability Index of Flexible Highway Pavements Using Data Mining. Journal of Applied Sciences, 6.

Долбоорго багытталган окутуу ыкмасын "Программалык инженерия" сабагында колдонуу

Чинара Жумабаева
Кыргыз-Турк Манас Университети
chinara.jumabaeva@manas.edu.kg

Абстракт: Макалада долбоорго негизделген окутуу ыкмасынын (project based learning) колдонулушу, анын берген натыйжалуулугу каралган. Бул ыкманын колдонулушунун жеке учуру катары Кыргыз Түрк Манас Университетинин «Программалык инженерия» сабагынын курамында колдонулуп келе жатат. Ыкманын колдонуунун натыйжалуулугун баалоо үчүн анкеталык сурамжылоо жана ушул сабакты окуган студенттер менен маектешүү жүргүзүлдү. Алынган жыйынтыктардын талдоосу бул ыкма натыйжалуу экендигин жана бизнес өкүлдөрүн тартуу менен адистештирүү дисциплиналарын үйрөнүүдө кеңири жайылтуу үчүн сунуш кылына тургандыгын көрсөттү. Ошентип, жогорку окуу жайларын аяктагандан кийин, бүтүрүүчүлөр каалаган кызматтарга тапшыра алышат жана кошумча билим алуу үчүн убакытты текке кетирбейт.
Keywords: долбоорго негизделген окутуу, окуутуу ыкмасы, университет, программалык инженерия, реалдуу долбоор.

1. Киришүү

Макалада долбоорго негизделген окутуу ыкмасынын колдонуу тажрыйбасы каралган. Долбоорго негизделген окутуу дүйнөлүк практикада колдонулган ыкмалардын бири. Ыкманын негизги маңызы - студенттер практикалык маселени чечишет, аны чечүүдө студенттер адистиги боюнча сабактарды окуунун натыйжасында алган бардык билимин иш жүзүндө колдонушат.

Бул ыкма XVI-XVII кылымдарда Францияда жана Италияда архитектура менен курулуштармактарында колдонула баштаган.

Билим берүү тармагында колдонуунун башталышы Нью-Йоркто XIX-кылымда болуп эсептелет.

20-кылымда бул ыкма АКШдагы айыл чарба мектептеринде колдонула баштаган.

Маалыматтык технологиялар жаатында бул ыкма 10 жылдан бир аз ашык убакыттан бери колдонулуп келе жатат.

Советтер Союзунда бул ыкма башка формада колдонулуп калды. Долбоордук ыкма эмгек, лабораториялык, изилдөө жана башка ыкмалар менен алмаштырылды.

Долбоорго негизделген ыкманы колдонуу көптөгөн изилдөөчүлөрдүн кызыгуусун туудурат. Бул ыкманын аныктамалары жана колдонуунун өзгөчөлүктөрү жөнүндө көп деген макалалардан окууса болот, мисалы (Kokotsaki, D., Menzies, V., & Wiggins, A. (2016)). Айрым изилдөөлөр мугалимдердин, студенттердин жана бүтүрүүчүлөрдүн ушул ыкманы кабылдоосун изилдөөгө арналган (Lee, Peiyu, (2010). Gergert D. V., Artemyev D. G. (2019), Гансуар, К. et al. (2015), Shin, Myeong-Hee. (2018)). Stephanie Bell (2010), Vicki-Lynn Holmes & Yooyeun Hwang (2016), Kurzel, F., & Rath, M. (2007). Дагы кызыктуу изилдөөлөр ар кандай өлкөлөрдө колдонуу тажрыйбасын, ошондой эле постсоветтик мамлекеттерде

колдонулушун изилдөө. (Kazun &Pastukhova, 2018). Бул ыкманы инженердик адистиктер үчүн колдонуу мүмкүнчүлүгү өзүнчө каралат (Mills, J. E., & Treagust, D. F. (2003). Компьютердик адистиктер үчүн долбоорго багытталган ыкманы колдонууга өзгөчө көңүл бурулат, аны колдонуунун өзгөчөлүктөрү, артыкчылыктары жана кемчиликтери изилденген (Pucher & Lehner (2011)).

Кыргызстан постсоветтик мамлекеттердин бири болуп саналат, анда алгач ушул ыкмада негизделген түшүнүккө долбоордук окутуу киргизилген эмес. Бүгүнкү күндө республикада 50дөн ашык жогорку окуу жайлары бар, аларды аяктагандан кийин адистердин билими жумуш берүүчүлөрдүн талаптарына жооп бербейт. Маалыматтык технологиялар жаатында, жумушка орношкон адамдардын пайызы бир топ жогору. Кыргыз Республикасынын Билим берүү жана Маданият министрлигинин маалыматы боюнча, бүтүрүүчүлөрдүн 80%-дан ашыгы университетти бүтүргөндөн кийин жумушка орношушат ((Э. Чубукова) , 2017)). Бирок, балдар көбүнчө жумушка орношкондон кийин керектүү көндүмдөргө ээ болуш үчүн жана окуу учурунда таанышууга мүмкүнчүлүгү болбогон тиешелүү технологияларды жаңыдан окуп өздөштүрүшү керек. Жогорку окуу жайлардын бүтүрүүчүлөрүнүн портфолиосунда окуу учурунда аткарган долбоорлордун болушу аларга жумушка орношууда жогорку позицияны ээлөөгө мүмкүнчүлүк берет. Долбоорго негизделген ыкманы колдонуу менен, бүтүрүүчүлөр кошумча окутууга убакыт коротпостон дароо иштеп баштоого мүмкүнчүлүк берет.

Макаланы жазып жаткан учурда Кыргызстанда долбоорго багытталган ыкманы колдонуунун тажрыйбасы жөнүндө маалыматты издөө натыйжа берген жок.

Изилдөө үчүн төмөнкү гипотезалар чыгарылган:

1. Долбоорго катышуу академиялык жөндөмдөрдү өркүндөтүүгө өбөлгө түзөт
2. Долбоорго катышуу зарыл турмуштук көндүмдөрдү алууга мүмкүндүк берет
3. Долбоорго катышуу инсандык сапаттарды өркүндөтүүгө өбөлгө түзөт.
4. Долбоорго катышуу келечектеги жашоого жана чыгармачылыкка ылайыкташууга жардам берет
5. Долбоорго катышуу зарыл болгон кесиптик көндүмдөргө ээ болууга мүмкүнчүлүк берет.

2. Колдонулган материалдар жана ыкмалар

Изилдөөнү аткаруу үчүн аралаш ыкмалар колдонулган. Алар сурамжылоону өткөрүү жана маек (интервью) куруу. Бул ыкмалар толук маалымат чогултууга мүмкүнчүлүк берет. Сандык жана толуктоочу берилиштер анализденип чыкты.

Долбоорго негизделген ыкма Кыргыз-Түрк "Манас" Университетинин Компьютердик инженерия бөлүмүндө 2013-жылдан бери "Программалык инженерия" сабагында колдонулуп келет. Изилдөөгө катышкандар ушул сабактын чегинде долбоорлорду аткарууга катышкан студенттер. Долбоорлорду аткаруу үчүн сабактар төмөнкү планга ылайык өткөрүлчү:

1. Долбоорлордун максатын тандоо.
2. Командаларды түзүү, командадагы ролдорду бөлүштүрүү.
3. Программалык жабдыкты иштеп чыгуу циклинин бардык этаптарын аткаруу.
4. Даяр долбоорду сунуштоо.

Жалпысынан алганда 7 жылдын ичинде бул сабакты 170 окуучу алган. Сурамжылоого 32 адам катышкан. Алардын ичинен 38% окууну аяктаган, 59% учурда бакалавриаттын студенттери, 3% магистратурада окушат. Респонденттердин 75% эркек балдар, 25% кыздар түзөт.

Сурамжылоо көрсөтүлгөн макаладагы берилген сурамжылоо суроолорунун негизинде иштелип чыккан (Lee, Peiyu, 2010).

3. Ачылыштар

Жогоруда көрсөтүлгөн гипотезаларды текшерүү максатында төмөндө көрсөтүлгөн суроолор берилди.

Төмөндөгү үч бөлүкчөгө (Академиялык жөндөмдөр, Турмуш жөндөмдөр, Жеке сапаттары) суроолорго жооп бергенде студенттер берилген билдирүүлөрдү өз көз карашы боюнча 0дөн 5ке чейинки шкаланы колдонуп баалашты:

0 = үйрөтүлгөн жок, 1 = эң жаман, 2 = жаман, 3 = канааттандырарлык, 4 = жакшы, 5 = эң жакшы

Академиялык жөндөмдөр

1-жадыбалда академиялык жөндөмдөрдү өнүктүрүүгө долбоорго негизделген ыкма мүмкүнчүлүк берүүсүн аныктоо максатында суроолор берилген. Жоопторду карасак, эң маанилүү жөндөмдөр төмөнкүлөр болуп чыкты: “ар кандай кырдаалда өз идеяңызды тутумдаштыруу жана туура сунуштоо” (M=3,94), “өз ойлоруңузду, идеяларыңызды, маалыматыңызды жана билдирүүлөрүңүздү жазуу жүзүндө билдире билүү” (M=3,82), “сабакта берилген маалыматты чечмелөө жана талдоо” (M=3,79).

Жадыбал 1 Академиялык жөндөмдөр

"Программалык инженерия" сабагынан долбоорго негизделген методду колдонуу мага төмөнкүлөрдү үйрөттү:	M	SD
сабакта берилген маалыматты чечмелөө жана талдоо	3,79	1,34
ар кандай кырдаалда өз идеяңызды тутумдаштыруу жана туура сунуштоо	3,94	1,50
алынган тексттен негизги идеяны же маанилүү билдирүүнү натыйжалуу аныктай билүү	3,73	1,46
өз ойлоруңузду, идеяларыңызды, маалыматыңызды жана билдирүүлөрүңүздү жазуу жүзүндө билдире билүү	3,82	1,40
негизги сандык түшүнүктөрдү колдонууга; ылайыктуу математикалык ыкмаларды тандоо; маалыматтарды көрсөтүү үчүн таблицаларды, графиктерди, диаграммаларды колдонуңуз	3,61	1,43

Турмуш жөндөмдөрү

2-жадыбалда долбоордо иштеп жаткан учурда студенттердин алган турмуш жөндөмдөрү көрсөтүлгөн . Алардын ичинен эң маанилүүлөрү болуп “билим алуу

жөндөмдүүлүгү” (M=4,12), “чечимдерди кабыл алуу” (M=4), маселелерди чечүү (M=3,94) эсептелет.

Table 2 Турмуш жөндөмдөрү

Долбоордук окутуунун натыйжасында алынган турмуштук көндүмдөрдүн деңгээли	M	SD
чыгармачыл ой жүгүртүү	3,85	1,39
маселелерди чечүү	3,94	1,41
чечимдерди кабыл алуу	4,00	1,35
ой жүгүртүү	3,79	1,36
билим алуу жөндөмдүүлүгү	4,12	1,36
ресурстарды башкаруу (ресурстар, анын ичинде адам ресурстары, акча, материалдар жана жабдуулар)	3,33	1,34
адамдар аралык баарлашуу (мисалы, башкалар менен иштөө жана баарлашуу, мамиле түзүү көндүмдөрү)	3,48	1,54
маалыматты башкаруу жана технологияларды колдонуу	3,64	1,32
убакытты башкаруу	3,48	1,42

Жеке (инсандык) сапаттары

3-жадыбалдагы көрсөтүлгөн билдирүүлөрдү карасак, топтогу баардык билдирүүлөр маанилүү жана пайдалуу: “жоопкерчилик (өзүңүз жана иш-аракеттериңиз үчүн жоопкерчиликти көрсөтүү)” (M=4,18), “өзүңүзгө ишеним (күчтүү жана жөндөмдүү экендигиңизге ишенүү, өзүңүздүн баркыңызга ишенүү жана өзүңүзгө карата позитивдүү мамиле)” (M=3,82), “өзүн-өзү башкаруу (өзүн-өзү контролдоо, өзүн-өзү так баалоо, жеке максаттарды коюу жана өзүн-өзү өнүктүрүүнү көзөмөлдөө)” (M=3,79).

Table 3 Жеке (инсандык) сапаттары

Долбоордук окутуунун натыйжасында жеке (инсандык) сапаттардын өнүгүү деңгээли	M	SD
жоопкерчилик (өзүңүз жана иш-аракеттериңиз үчүн жоопкерчиликти көрсөтүү)	4,18	1,40
өзүңүзгө ишеним (күчтүү жана жөндөмдүү экендигиңизге ишенүү, өзүңүздүн баркыңызга ишенүү жана өзүңүзгө карата позитивдүү мамиле)	3,82	1,33
өзүн-өзү башкаруу (өзүн-өзү контролдоо, өзүн-өзү так баалоо, жеке максаттарды коюу жана өзүн-өзү өнүктүрүүнү көзөмөлдөө)	3,79	1,36

Долбоордо иштөөдө пикирлерди алуу максатында эки топко ыбөлүнгөн суроолор даярдалган. Алар долбоордун мүнөздөмөлөрү жана студенттердин долбоордон алган пайдасы.

Долбоордун мүнөздөмөлөрү

Бул бөлүкчөдө сунушталган билдирүүлөрдү 0дөн 5ке чейинки шкала аркылуу студенттерге өз көз карашы боюнча баалоосу сунушталган:

1 - толугу менен канааттанган, 2- абдан ыраазы, 3- ыраазы десе болот, канааттанган да эмес, канааттанбаган да эмес, 5 нааразы, 6 абдан нааразы

Table 4 Долбоордун мүнөздөмөлөрү

Долбоордун мүнөздөмөлөрү	M	SD
жалпысынан, мен долбоордук окутууну колдонуу тажрыйбасына толук канааттанам жана ыраазымын	4,21	1,14
долбоорго катышуу менин келечектеги жашоомо жана ишиме ылайыкташуума жардам берет	4,33	1,16

4-жадыбалдагы билдирүүлрдү карай кетсек, долбоорго катышуусу пайдалуу найтыжа берүүчү мүнөздөмөлөрү бар экендигин белгилей кетсек болот: “долбоорго катышуу менин келечектеги жашоомо жана ишиме ылайыкташуума жардам берет” (M=4,33), “долбоордук окутууну колдонуу тажрыйбасына толук канааттанам жана ыраазымын” (M=4,21).

Долбоордогу мүмкүнчүлүктөрдүн пайдалуулугу

Бул топтогу суроолорго сунушталган билдирүүлөрдү 0дөн 5ке чейинки шкала аркылуу студенттерге өз көз карашы боюнча баалоосу сунушталган:

1 - таптакыр макул эмесмин, 2 - бир аз макул эмесмин, 3 - бейтарап / пикирим жок, 4 - бир аз макулмун, 5 - толук макулмун

Table 5 Долбоордогу мүмкүнчүлүктөрдүн пайдалуулугу

Долбоордун үстүндө иштеп жатканда, мага төмөнкү функциялар эң пайдалуу болду:	M	SD
топтук иштөө	4,06	1,34
продукт иштеп чыгуу	4,30	1,16
идеяларды сунуштоо	4,12	1,24
идеяларды изилдөө	3,94	1,27
продуктту көрсөтүү (сунуштоо)	4,21	1,24

5-жадыбалдагы жыйынтыктарды белгилей кетсек, эң натыйжалуу жана пайдалуу болуп “продукт иштеп чыгуу” (M=4,30), “продуктту көрсөтүү” (M=4,21), “идеяларды сунуштоо” (M=4,12) болуп чыкты.

4. Жыйынтыктар

Бул изилдөөнүн негизги максаты болуп маалыматтык технологиялар багытындагы билим берүү процессинде долбоорго негизделген ыкманы колдонуу студенттердин адистик, турмуштук, жеке инсандык сапапттарын өнүктүрүүгө чоң мүмкүнчүлүктөрдү берүүсүн далилдөө болуп эсептелет. Изилдөөдө долбоорго негизделген ыкманын академиялык, турмуштук жөндөмдөрдү, жеке инсандык сапаттарын, жана келечектеги адистик иш аракеттерин улантууга абдан пайдалуу экенин аныктап чыкты.

Мындан сырткары студенттердин берген пикирлерине негизделип төмөнкү сунуштамаларды берсек болот:

1. Долбоорлор реалдуу буюртмалар реалдуу компаниялар тарабынан берилсе (же стартаптар) абдан мотивациясы күчтүү болот.
2. Адистиги боюнча сабактардан заманбап технологиялар берилип, аларды долбоорлордо колдонуп көрүү.
3. Аткарылып аткан долбоорлорду реалдуу компаниялардын көзөмөлүнө берип, ошол эле компаниялардын өкүлдөрү тарабынан кабыл алынышы.
4. Кыргызстандагы маалыматтык технологиялар тармагында билим берген окуу жайларына долбоорго негизделген окутуу ыкмасын колдонууну сунуштоо.

Албетте, азыркы учурда сурамжылоого катышкан респонденттердин саны төмөн болду, бирок бул биринчи кадамдар натыйжалуу болду десек жаңылышпайбыз. Кыргызстандагы билим берүү системасын жакшыртуу үчүн, бүтүрүүчүлөрдүн ишке кирүүдө көйгөйсүз, учурдагы талаптарга жооп берген адистерди даярдоодо эң мыкты ыкмалардын бири деп эсептейбиз.

Ыраазычылык

Сурамжылоонун суроолоруна жооп берип, өз пикирлерин бөлүшкөн Кыргыз Түрк Манас Университетинин студенттерине жана бүтүрүүчүлөрүнө терең ыраазычылык билдирем.

Шилтемелер

- Gergert D. V., Artemyev D. G. (2019) Practical Implementation of Project-Based Learning at the University. University Management: Practice and Analysis. 2019; 23(4): 116–131. (In Russ.). DOI: 10.15826/umpa.2019.04.033,
- Kazun A.P., Pastukhova L.S. (2018) The practices of project-based learning technique application: experience of different countries. The Education and science journal. 2018;20(2):32-59. (In Russ.) https://doi.org/10.17853/1994-5639-2018-2-32-59
- Kokotsaki, D., Menzies, V., & Wiggins, A. (2016). Project-based learning: A review of the literature. Improving schools, 19(3), 267-277.
- Kurzel, F., & Rath, M. (2007). Project Based Learning and Learning Environments. Issues in Informing Science & Information Technology, 4..

- Lee, Peiyu, "The Impacts of a Project-Based Research Course: A Mixed Method Survey of Students, Alumni, and Teachers in Li-Shan High School, Taipei, Taiwan" (2010)
- Mills, J. E., & Treagust, D. F. (2003). Engineering education—Is problem-based or project-based learning the answer. Australasian journal of engineering education, 3(2), 2-16.
- Pucher, R., & Lehner, M. (2011). Project based learning in computer science–a review of more than 500 projects. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 29, 1561-1566.
- Shin, Myeong-Hee. (2018). Effects of project-based learning on students' motivation and self-efficacy. English Teaching, 73(1), 95-114.).
- Stephanie Bell (2010) Project-Based Learning for the 21st Century: Skills for the Future, The Clearing House, 83:2, 39-43, DOI: 10.1080/00098650903505415),
- Vicki-Lynn Holmes & Yooyeun Hwang (2016) Exploring the effects of project-based learning in secondary mathematics education, The Journal of Educational Research, 109:5,449-463, DOI: 10.1080/00220671.2014.979911),
- Гансуар, К. Др. Опыт проектно-ориентированного обучения и организации командной работы студентов вуза / К. Др. Гансуар, Е. А. Неретина, Ю. В. Корокошко // Интеграция образования. − 2015. − Т. 19, No 2. − С. 22−30. DOI: 10.15507/Inted.079.019.201502.022)
- Информационный Портал "ON1." 2021. Евгения Чубукова: Выпускники вузов по техническим специальностям лучше трудоустраиваются. [online] Available at: <https://on1.kg/ru/obrazovanie/evgeniya-chubukova-vypuskniki-vuzov-po-tehnicheskim-spetsialnostyam-trudoustraivayutsya-luchshe-drugih/> [Accessed 9 May 2021].

Arduino Based Design and Control Of Railway Revolving Bridge

Erhan Ersoy
Niğde Ömer Halisdemir University Bor Vocational School
erhan.ersoy@ohu.edu.tr

Abstract: In this study, a small-scale prototype of revolving bridge based on Arduino was developed to teach the structure and operating principle of the revolving bridge used in railways to the students, which are studying in the Rail Systems Electrical and Electronics Technologies program. A pair of reed contacts and neodymium magnets has been used with a stepper motor with high position sensitivity in order to stop the designed revolving bridge system in the desired position and to perform the locking process at this point. The control of the system and the stepper motor is carried out with the software embedded in the Arduino controller. In this way, a reliable system has been established. Also, with the design of this system, a way is opened for the applicability of different system designs for the next students.
Keywords: Arduino, Railway, Revolving bridge, Stepper motor.

1. Introduction

Railways have taken their place in human history as a result of technological developments in the industrial revolution (Yazar and Binan, 2019). In addition, new structures have emerged with the industrial revolution. Railway stations have also taken their place among these new structures. In order to ensure smooth passenger and freight transport on railways, maintenance and repairs of railway vehicles should be carried out regularly. The areas where maintenance and repair services are provided in the station areas, structures and equipment in the area are called operating facilities. The most basic structures within the business facilities are locomotive depots where the maintenance and simple repairs of locomotives are performed (Uysal, et al, 2019). The departure of a locomotive that is not maintained and repaired creates a risk in terms of railway transportation, a defective locomotive on the railroad may cause disruption of all railway traffic. In this respect, locomotive depots are of vital importance for the continuity of railway operations (Yazar and Binan, 2019).

There are several types locomotive depots in the literature. Such as, rectangular, full circle and semi-circular. Especially, in full circle and semi-circular shaped warehouses, structures called revolving bridges are needed for the warehouse to fulfill its function. Revolving bridges are systems that enable locomotives to rotate quickly and safely in a minimum of space. It is designed to allow the locomotives to switch to other rails and maneuver lines or to park in the circular closed warehouse area thanks to the rotating body placed horizontally. The locomotive can enter on the revolving bridge with its own power. The operator automatically initiates the rotation action from the control panel when the locomotive reaches its safe position on the revolving bridge (Uysal, 2016).

The revolving bridge, which is under the responsibility of the chieftaincy of Adana locomotive maintenance and repair, is given in Figure 1.



Figure 1. Revolving bridge under the responsibility of the chieftaincy of Adana locomotive maintenance and repair (Kara, 2012)

This paper will introduce, a small-scale prototype of revolving bridge based on Arduino was developed to teach the structure and operating principle of the revolving bridge used in railways to the students, which are studying in the Rail Systems Electrical and Electronics Technologies program.

2. Materials and Methods

In the work carried out, Arduino UNO, stepper motor, motor driver, reed contact and keypad are included as hardware material. The developed software was embedded in the Arduino UNO board using the Arduino IDE program interface. The brief information about hardware materials can be reachable with the following sub-section 2.1. Section 2.2 is given the information about used method.

2.1 Materials

2.1.1 Arduino UNO Controller

Arduino is a platform built on Atmel's AVR series microcontrollers, facilitating the prototyping phase, with connectors for additional extensions and add-ons called shields that can be attached to these connectors (Arduino, 2014). Arduino UNO is a low cost, smart and can be used for developing small circuits using electrical components (Mallikarjun, 2017).



Figure 2. Arduino UNO (Howedi, 2016)

Through the digital and analog input/output pins, the hardware components are bonded to the Arduino. Figure 2 shows the Arduino UNO controller.

2.1.2 Stepper Motor 28BYJ-48

Stepper motors are electromechanical devices that convert electrical energy into physical energy through rotational motion and change the angular position in steps. Stepper motors are preferred in projects where position control is required.

The steps that the stepper motor will take during its operation are determined by angular values. 28BYJ-48 type stepper motor used in this study is shown in Figure 3(a). Rated voltage is 5V DC and it has 4 phases. The rate of change of speed is 1/64. The energy is transferred to the coils by via electronic switches. The rotation speed of the motor shafts is directly related with the frequency of the input pulses, and the rotation time is directly concerned to the number of applied input pulses.

2.1.3 ULN 2003 Stepper Motor Driver

ULN2003 integrated is used in the stepper motor driver circuit given in Figure 3 (b) below. This circuit has four inputs. Each input controls one coil. In addition, this driver card consist a stepper motor connector to plug the stepper motor directly. Also, thanks to the LEDs on it, it can be monitored which coil is energized.

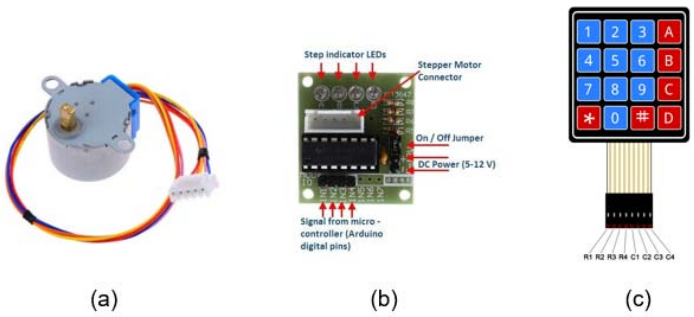


Figure 3. (a) 28BYJ-48 Stepper Motor, (b) ULN 2003 Stepper Motor Driver (c) 4x4 Membrane Keypad. (Ekim, 2015), (Teingesch, 2019).

2.1.4 Membrane Keypad

Membrane keypad is an electrical switch, which turns a circuit on and off. It is very slim and bland. This keypad consists of 4 rows and 4 columns. Membrane switches are user-hardware interface utilities that provides to communication of commands from users to electronic devices (Teingesch, 2019). Membrane keypad, which is used in this study, is given Figure 3(c).

2.1.5 Reed Sensor

The reed sensor is an electrical switch worked by an applied magnetic field.



Figure 4. Reed Sensor (Wikipedia.org)

Reed sensor, which is used in this study, is given Figure 4. The mechanism used for switching consists of two blocks of ferromagnetic contacts separated by only a few microns. These contact blocks are attracted towards each other when exposed to a magnetic field and close normally open (NO) contacts, allowing electricity to flow.

2.2 Methods

In this study, a revolving bridge prototype, designed to perform the maneuvering movements of locomotives on railways, to direct them to a different line or to be used in the transition to maintenance and repair depots, was developed by using hardware materials that students learned.

In this way, students will be able to grasp the operating logic of the designed revolving bridge system more easily. The visual of the designed building is given in Figure 5.



Figure 5. Revolving bridge prototype

As the first step in the realization of the design, the structure of the rotary bridge system was examined and it was decided to use the hardware materials given in section 2.1. After the hardware infrastructure was prepared, it was decided how the mechanical system design would be and the necessary design work was done. After the preparation of the hardware and mechanical infrastructures, the electronic circuit design that will enable the rotary bridge system to work was drawn using the Fritzing program. The circuit design realized in the Fritzing program is given in Figure 6. Based on this drawing, the necessary connections have been made on the system. The software, which is written considering the system inputs and outputs and which will control the rotary bridge system, was written according to the flow chart given in Figure 7 and the system was tested by being embedded in Arduino UNO.

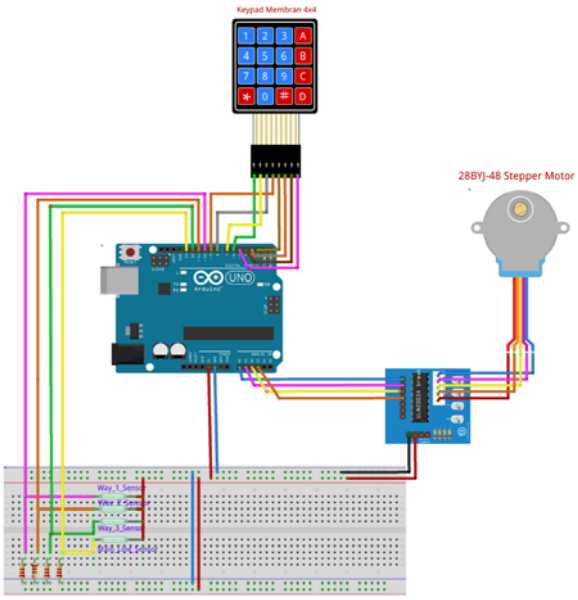


Figure 6. Revolving bridge control and command system prepared by using Fritzing program.

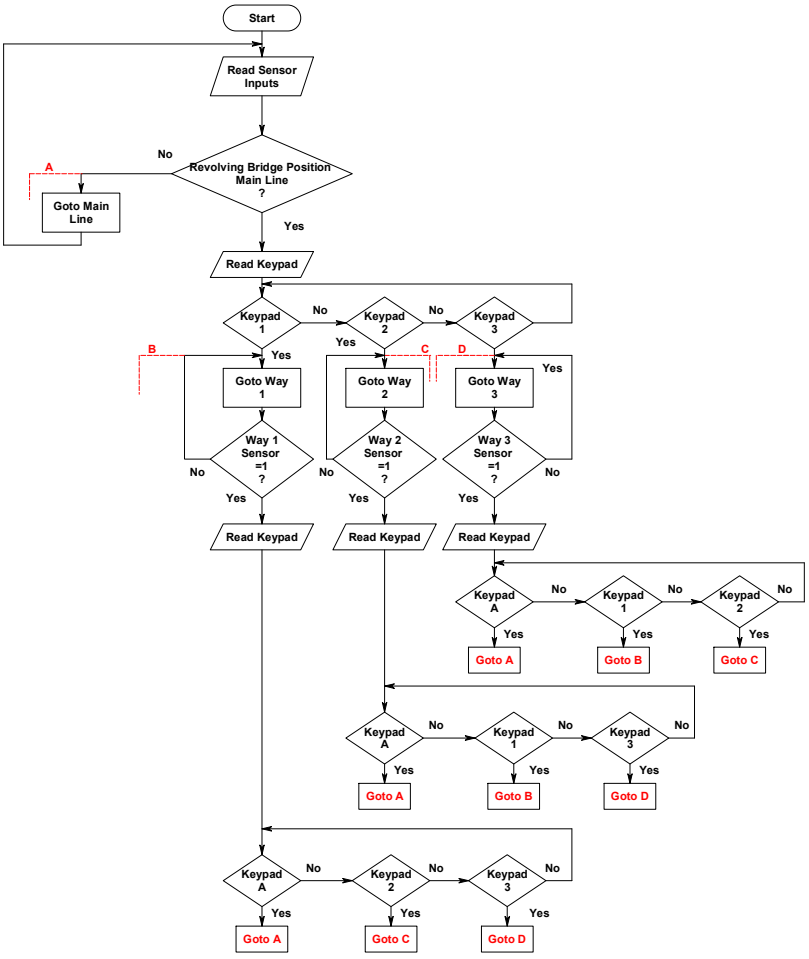


Figure 7. Revolving bridge control system flowchart

The expressions 1, 2, 3 and A on the keypad are used for the test. Here, (1) indicates the first warehouse, (2) the second warehouse, (3) the third warehouse and (A) the main line. The position of the revolving bridge is detected by the reed sensor and neodymium magnet pair and transmits this information to the Arduino. Accordingly, the software constantly queries the keypad and road sensors and decides which line the locomotive on the revolving bridge will go to. The visual showing the routing of the revolving bridge with the keypad to three different warehouse is given in Figure 8.

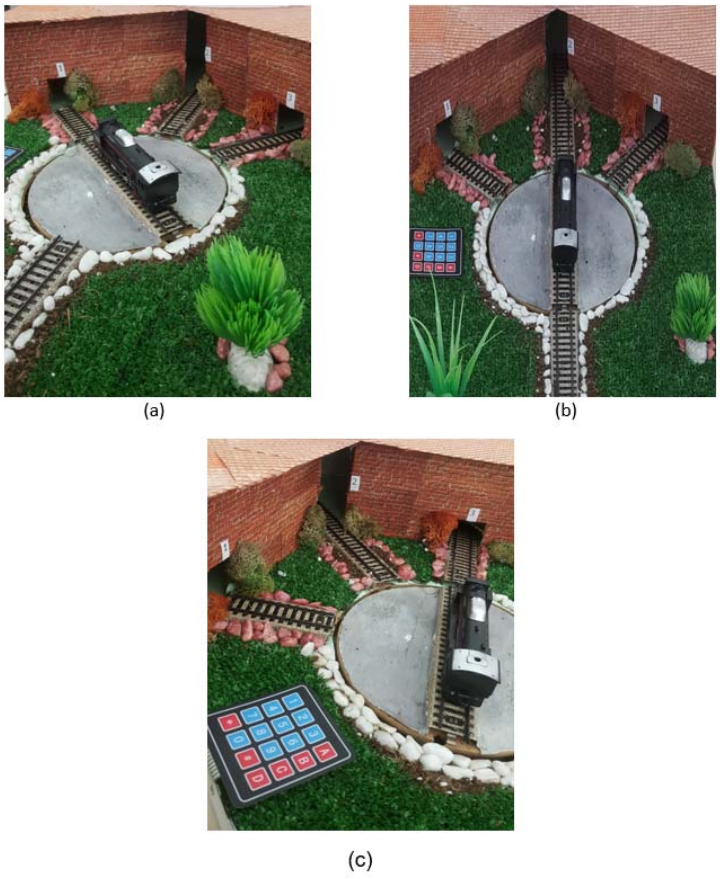


Figure 8. Routing of the revolving bridge with the keypad to three different warehouse

3. Findings

The main purpose of this article was to provide students understand that the design of the revolving bridge system we encounter in railways can be made by using the hardware materials that they have learned the working principles, and none of the knowledge is insignificant which they have learned in the courses.

With this project, it has been provided of comprehending the working principle of the revolving bridge system as students studying in the program of Rail Systems Electrical and Electronics Technologies. Some pictures that helped students understand the operation of the system and were recorded during installation are given in Figure 9 (a) - (d).

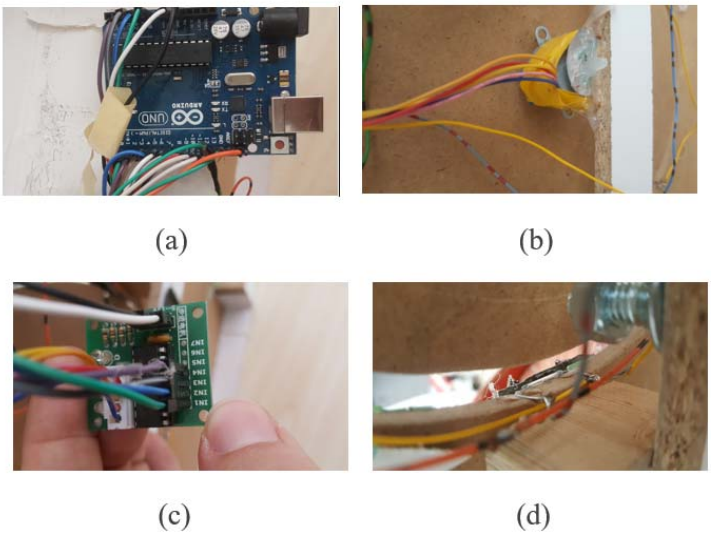


Figure 9. Assembly stages

Of course, the materials used in this project are not the same as in the real revolving bridge system. However, it should not be forgotten that the real system is one that works under high currents and voltage. It has been demonstrated that the use of the materials and software methods taught to students in the systems designed as prototypes, especially in the systems made for educational purposes, provides the students with the opportunity to use the structures they have learned.

4. Results

As a result, the designed structure worked as desired and the students understood the revolving bridge structure and working principle with this project. Additionally, this project has set an example for new projects.

Acknowledgment

I would like to thank my students for their help through the visual design of this study

References

- Ekim, B. and Çayıroğlu, İ. (2015). Step motor control. Science and Technology Information Sharing, Karabük, 2015, pp. 1-6.
- Howedi, A. and Jwaid, A. (2016). Design and implementation prototype of a smart house system at low cost and multi-functional, 2016 Future Technologies Conference (FTC), San Francisco, CA, USA, 2016, pp. 876-884, doi: 10.1109/FTC.2016.7821706. Available at:
- https://www.researchgate.net/publication/312559737_Design_and_implementation_prototype_of_a_smart_house_system_at_low_cost_and_multi-functional (Accessed 04 April 2021).
- Kara, M. (2012). Round Locomotive Warehouses and Revolving Bridges. (http://kentvedemiryolu.com) Accessed: 04 April 2021.
- Mallikarjun, G.H., Swati, I.K., Sneha, S.G., Basamma, B., and Vivek, M.N. (2017). Digital Logic Gate Simulation using Arduino Microcontroller. Journal of Control System and Control Instrumentation, 3(1), pp. 1-6.

- Open Circuit Shop, (https://opencircuit.shop/Product/28BYJ-48-5V-stepper-motor-4-phase-5-wire) Accessed 4 April 2021.
- Rulman, Ş. (2018). What is Stepper Motor? (http://www.sahinrulman.com/) Accessed 31 March 2021.
- Semiz, T. Y. (2018). What is Stepper Motor? (https://maker.robotistan.com /step-motor-nedir/) Accessed: 31 March 2021.
- Teingesch. (2019). Membrane Switch Solution. (https://www.teingesch.com/membrane-switch-manufacturer) Accessed: 3 April 2021.
- Uysal, D. (2016). Revolving Bridge Unit. (https://docplayer.biz.tr/6578062) Accessed: 03 April 2021.
- Uysal, M., Ersöz, Z., Fazla, İ. (2019). A Reuse Proposal for the Historical Locomotive Depot of Konya Train Station Campus. Journal of Konya Art, (2), pp.67-86.
- Yazar, E. N., & Binan, C. S. (2019). Conversation Potentials of Haydarpaşa Station Roundhouse. Yıldız Technical University Faculty of Architecture E-Journal (Megaron), 14(2), pp. 254-268. Doi: 10.14744/Megaron.2019.52724.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Reed_switch

An Alternative Mixing Parameter Update Rule for Complex-Valued Collaborative Adaptive Filter Structures

Buket Çolak Güvenç, Engin Cemal Mengüç
Kayseri University, Engineering, Faculty of Engineering, Architecture and Design, Department of Electrical and Electronics Engineering, Kayseri, Turkey
buketguvenc@kayseri.edu.tr, enginmenguc@kayseri.edu.tr

Abstract: This paper introduces an alternative mixing parameter update rule for complex-valued collaborative adaptive filter structures, which is based on the minimization of the kurtosis cost function defined by the instantaneous error signal. With the help of this alternative mixing parameter, the advantages of the CLMS and ACLMS algorithms over circular and noncircular complex-valued signals are integrated into the proposed hybrid adaptive filtering algorithm. The simulation results on system identification settings demonstrate that the proposed hybrid algorithm with an alternative mixing parameter update rule is outperformed in a collaborative manner of the CLMS and ACLMS algorithms when compared to the individual algorithms.
Keywords: Complex-valued collaborative adaptive filtering, complex-valued least mean square algorithm, augmented complex-valued least mean square algorithm, circular and noncircular complex-valued signals.

1. Introduction

Complex-valued adaptive signal processing has become an important area owing to provide the power to achieve detection, estimation, and adaptive processing (Mandic and Goh, 2009; Amadi et al., 2019; Mengüç and Acır, 2018a). Complex-valued signals have contributed to the improvement of various fields such as electronics, physics, communications, and biomedical, as they provide a mathematically more observable framework for analysis of real-world applications (sonar, radar, etc.) (Mandic and Goh, 2009; Adali and Haykin, 2010; Xia et al., Jelfs et al., 2012; Adali et al., 2011; Schreier and Scharf, 2010; Mengüç and Acır, 2017; Mengüç and Acır, 2018a; Mengüç and Acır, 2018b; 2014; Picinbono and Chevalier, 1995; Khalili et al., 2014; Mengüç and Acır, 2016; Khalili and Rastegarnia, 2016; Hakkarainen et al., 2016; Shang and Yum, 2005; Chevalier and Blin, 2007; Javidi et al., 2010; Park et al., 2014; Douglas and Mandic, 2012; Xia and Mandic, 2012). To process such signals in the complex domain, in 1975, Widrow et al. first developed the complex-valued least-mean square (CLMS) algorithm, which is based a strictly linear (SL) model and a complex-valued extension of the least-mean square (LMS) algorithm (Widrow et al.,1975). The CLMS algorithm involves the advantages of the LMS algorithm, such as easy implementation and stability, while filtering the real and imaginary parts of signal in complex domain concurrently (Schreier et al.,2010). This algorithm offers an optimal solution only for circular complex-valued signals, whose the second-order statistical properties are defined by using only the covariance matrix $\mathbf{C}_{\mathbf{xx}} = E\{\mathbf{x}\mathbf{x}^H\}$, where $\mathbf{x}$, H, and $E\{\square\}$ are the zero-mean complex-valued random vector, the conjugate transpose, and the expected value, respectively (Picinbono, 1994; Ollila, 2008; Douglas and Mandic, 2009; Schreier et al., 2003). However, the real-world applications generate second-order noncircular (improper) complex-valued signals in general. Therefore, as designing an algorithm in the complex domain, the second-order noncircular complex-valued signals associated with

its complex conjugate and the noncircular complex-valued signals in which probability density function (PDF) changes under rotation in the complex domain should also be taken into account. (Mandic and Goh, 2009; Adali and Haykin, 2010; Jelfs et al, 2012; Adali et al, 2011; Schreier and Scharf, 2010; Mengüç and Acır, 2017; Mengüç and Acır, 2018a). Traditional algorithms such CLMS algorithm are not suitable for processing noncircular complex-valued signals, since they do not contain all the second-order statistics in their structure. To capture all the second-order statistics for the generality of signals in a complex domain, the augmented statistics has been proposed. This has revealed that, in order to define all the second-order statistical properties of $\mathbf{x}$, both the covariance $\mathbf{C}_{\mathbf{xx}} = E\{\mathbf{x}\mathbf{x}^H\}$ and pseudo-covariance $\mathbf{P}_{\mathbf{xx}} = E\{\mathbf{x}\mathbf{x}^T\}$ matrices should be jointly evaluated. (Mandic and Goh, 2009; Adali and Haykin, 2010; Jelfs et al, 2012; Adali et al, 2011; Schreier and Scharf, 2010; Mengüç and Acır, 2017; Mengüç and Acır, 2018a). With the help of these two matrices, an augmented covariance matrix is defined as

$$\mathbf{C}_{\mathbf{x}^a\mathbf{x}^a} = E\left[\begin{matrix}\mathbf{x}\\ \mathbf{x}^*\end{matrix}\right]\left[\mathbf{x}^H\mathbf{x}^T\right] = \left[\begin{matrix}E[\mathbf{x}\mathbf{x}^H] & E[\mathbf{x}\mathbf{x}^T]\\ E[\mathbf{x}^*\mathbf{x}^H] & E[\mathbf{x}^*\mathbf{x}^T]\end{matrix}\right] = \left[\begin{matrix}\mathbf{C}_{\mathbf{xx}} & \mathbf{P}_{\mathbf{xx}}\\ \mathbf{P}_{\mathbf{xx}}^* & \mathbf{C}_{\mathbf{xx}}^*\end{matrix}\right] \quad (1)$$

where $\mathbf{x}^a = [\mathbf{x}, \mathbf{x}^*]^T$ is the augmented complex vector. After definition of the augmented covariance matrix, we can discuss some important properties as follows (Mandic and Goh, 2009; Adali and Haykin, 2010; Jelfs et al, 2012; Adali et al, 2011; Schreier and Scharf, 2010; Mengüç and Acır, 2017; Mengüç and Acır, 2018a; Mengüç and Acır, 2018b): (I) if $\mathbf{P}_{\mathbf{xx}} = 0$, the vector $\mathbf{x}$ is a proper or second-circular vector. (II) If $\mathbf{P}_{\mathbf{xx}} \neq 0$, the vector $\mathbf{x}$ is an improper or noncircular vector.

These properties show that the augmented covariance matrix $\mathbf{C}_{\mathbf{xx}}$ includes all the second-order statistics of the generality of the complex-valued signals because of considering both the covariance and pseudo-covariance matrices. In addition to these properties, the augmented statistics has provided an elegant way for the designing of augmented algorithms (also called widely linear (WL) algorithms), which effectively process circular and noncircular complex-valued signals (Jelfs et al, 2012). The most popular one among the augmented algorithms is the augmented complex least mean square (ACLMS) algorithm, which intuitively prefers an effective way for the filtering of both circular and noncircular complex-valued signals by its WL model structure. However, the ACLMS algorithm suffers the computational burden due to its WL model structure. This causes that the ACLMS algorithm has a slow convergence rate for only complex-valued circular signals as compared to the CLMS algorithm using the SL model. To bring together the mentioned advantages of the CLMS and ACLMS algorithms, a hybrid adaptive filtering algorithm has been recently proposed in (Jelfs and Mandic, 2012). This algorithm is actually based on a convex combination of the CLMS and ACLMS algorithms and outperforms the CLMS and ACLMS algorithms for circular and noncircular complex-valued signals. In the hybrid algorithms in (Jelfs et al., 2012), the key parameter is the mixing parameter, $\lambda(k)$, at time index k, which is derived from the minimization of the classical cost function defined by squared instantaneous error signal with respect to $\lambda(k)$.

By inspiring from the hybrid adaptive filtering algorithm, in this paper, we introduce propose an alternative mixing parameter update rule for complex-valued collaborative adaptive filter structures, which is based on the minimization of the kurtosis cost

function defined by the instantaneous error signal. With the help of this alternative mixing parameter, the advantages of the CLMS and ACLMS algorithms over circular and noncircular complex-valued signals are integrated into the proposed hybrid adaptive filtering algorithm. The simulation results on system identification settings show that the proposed hybrid algorithm with an alternative mixing parameter update rule is outperformed in a collaborative manner of the CLMS and ACLMS algorithms when compared to the individual algorithms.

2. Materials and Methods

In this section, brief information about the CLMS and ACLMS algorithms and collaborative adaptive system in the complex domain are presented respectively.

2.1. The CLMS Algorithm

The CLMS algorithm is a strictly linear (SL) model-based algorithm. This algorithm aims to update the weight vector adaptively and to minimize the following cost function, J_n, at the time index n given in equation (1) (Mandic and Goh, 2009).

$$J_n = \frac{1}{2} E\left\{|e_n|^2\right\} = \frac{1}{2} E\left\{e_n e_n^*\right\} \tag{2}$$

where e_n is an error signal, which is the difference between the desired signal, d_n, and the output of the filter, y_n:

$$e_n = d_n - y_n . \tag{3}$$

Considering a finite impulse response (FIR) filter structure, the output of the filter based on the SL model for the CLMS algorithm can be defined by

$$y_n = \mathbf{h}_{n-1}^H \mathbf{x}_n \tag{4}$$

where $\mathbf{h}_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ represents the weight vector.

After minimization of the cost function, J_n, with respect to $\mathbf{h}_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$, the well-known update rule for the CLMS algorithm can be obtained as

$$\mathbf{h}_n = \mathbf{h}_{n-1} + \mu e_n^* \mathbf{x}_n \tag{5}$$

where μ and $\mathbf{x}_n = \left[x_n, ..., x_{n-N+1}\right] \in \mathbb{C}^{Nx1}$ denote the step-size parameter and the input vector.

Remark 1: Owing to its SL model, the CLMS algorithm both yields an optimal solution and exhibits a fast converge rate for processing complex-valued circular signals. Since this algorithm does not contain all second-order statistical properties in its structure, it exhibits suboptimal performance for complex-valued noncircular signals.

2.2. The ACLMS Algorithm

The ACLMS algorithm is based on the widely linear (WL) model, given by

$$y_n = \mathbf{h}_{n-1}^H \mathbf{x}_n + \mathbf{g}_{n-1}^H \mathbf{x}_n^* \tag{6}$$

where $\mathbf{h}_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ and $\mathbf{g}_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ denote the standard and conjugate weight vectors respectively.

For the WL model, the error signal, e_n, is primarily defined by

$$e_n = d_n - \mathbf{h}_{n-1}^H \mathbf{x}_n - \mathbf{g}_{n-1}^H \mathbf{x}_n^* . \tag{7}$$

The cost function, J_n, given in equation (2) is then redefined by using equation (7) and is minimized with respect to $\mathbf{h}_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ and $\mathbf{g}_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ by using CR calculus (Wirtinger calculus) (Wirtinger, 1927), to obtain the following update rules for the ACLMS algorithms:

$$\mathbf{h}_n = \mathbf{h}_{n-1} + \mu e_n^* \mathbf{x}_n \tag{8}$$

$$\mathbf{g}_n = \mathbf{g}_{n-1} + \mu e_n^* \mathbf{x}_n^* . \tag{9}$$

Remark 2: The ACLMS algorithm adaptively updates both the standard $h_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ and conjugate $g_n \in \mathbb{C}^{Nx1}$ weight vectors utilizing the widely linear (WL) model. Therefore, it enables efficient processing of both circular and noncircular complex-valued signals. However, the ACLMS algorithm suffers the computational burden due to its WL structure. This causes that the ACLMS algorithm has a slow convergence rate for only complex-valued circular signals as compared to the CLMS algorithm.

2.3. Collaborative Adaptive Systems in the Complex Domain

The collaborative adaptive system (Mandic and Goh, 2009; Jelfs et al., 2010; Jelfs et al., 2012; Amadi et al., 2019) in the complex domain has been developed to achieve better performance taking into account the advantages of the subsystems. The structure of a collaborative adaptive system is shown in Figure 1. In fact, this structure is based on the convex combination of two subsystems called Adaptive System 1 and Adaptive System 2 performing collaboratively. These subsystems are updated independently depending on the local instantaneous $e_1(k)$ and $e_2(k)$ errors and the convex combination of the $y_1(k)$ and $y_2(k)$ outputs. The output of the collaborative adaptive system is produced in accordance with the mixing parameter, $\lambda(k) \in [0,1]$:

$$y(k) = \lambda(k) y_1(k) + (1 - \lambda(k)) y_2(k) . \tag{10}$$

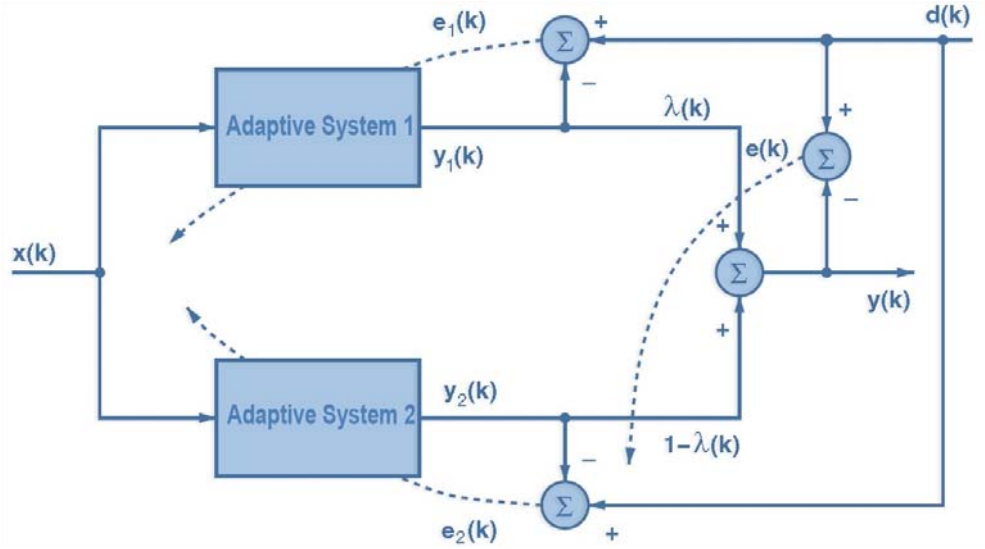


Figure 1. The structure of the hybrid system in the complex domain

The idea of the collaborative adaptive system structure is that, for instance; assuming that, Adaptive System 1 converges rapidly but produces a high steady-state error, while Adaptive System 2 slowly converges to lower steady-state error. Thus, the collaborative adaptive system will prefer Adaptive System 1 at the beginning of adaptation (i.e. $\lambda(k) \to 1$) for rapid convergence, and after convergence occurs, it will prefer Adaptive System 2 for a better steady-state (i.e. $\lambda(k) \to 0$). In order to realize this situation instantaneously, the mixing parameter, $\lambda(k)$, of the collaborative system, the instantaneous error function, $e(k)$, is updated by means of the stochastic gradient descent rule given below, depending on the minimization of $J(k)$ (Mandic and Goh, 2009).

$$\lambda(k+1) = \lambda(k) - \mu_\lambda \nabla_\lambda J(k) \tag{11}$$

where μ_λ represents the learning rate of the mixing parameter.

3. The Proposed Mixing Parameter Update Rule for the convex combination of the CLMS and ACLMS Algorithms

Here, we present the proposed mixing parameter update rule based on a negated Kurtosis cost function (Tanrıkulu and Constantinides, 1994; Mengüç and Acır, 2016; Mengüç and Acır, 2018a; Mengüç and Acır, 2018b; Mengüç 2019; Zerdali and Mengüç, 2019; Mengüç, 2021, Mengüç et al. 2021) so as to use the advantages of the CLMK and ACLMK algorithms in a collaborative adaptive filtering manner. For this purpose, for equation (11), we chose a negated kurtosis cost function, $J(k)$, depending on the instantaneous error signal, $e(k)$, in the complex domain as (Mengüç and Acır, 2018a):

$$J(k) = 3E^2\left\{|e(k)|^2\right\} - E\left\{|e(k)|^4\right\} = 3E^2\left\{e(k)e^*(k)\right\} - E\left\{e(k)e^*(k)e(k)e^*(k)\right\} \tag{12}$$

where considering convex combination process, the error signal, $e(k)$, is defined as

$$e(k)=d(k)-(\lambda(k)y_1(k)+(1-\lambda(k))y_2(k)). \quad (13)$$

The cost function, $J(k)$, in equation (12) includes both the second-order statistical properties due to the $E^2\left\{\left|e(k)\right|^2\right\}$ expression and the fourth-order statistical properties due to the $E\left\{\left|e(k)\right|^4\right\}$ expression. Therefore, it called a high-order statistical-based cost function in the literature (Mengüç and Acır, 2018a).

The gradient of (12) with respect to the mixing parameter λ is calculated as

$$\nabla_\lambda J(k)\big|_{\lambda=\lambda(k)} = 6E\left\{e(k)e^*(k)\right\}\underbrace{\frac{\partial e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)}}_{\text{first part}} - \underbrace{\frac{\partial e(k)e^*(k)e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)}}_{\text{second part}}. \quad (14)$$

Next, the first part of (14) is obtained as

$$\frac{\partial e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)} = \Re\left(e(k)(-y_1(k)+y_2(k))^*\right). \quad (15)$$

Solving the second part of the equation (14), we obtain:

$$\frac{\partial e(k)e^*(k)e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)} = e(k)e^*(k)\frac{\partial e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)} + e(k)e^*(k)\frac{\partial e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)}$$

$$= 2e(k)e^*(k)\frac{\partial e(k)e^*(k)}{\partial\lambda(k)} = 2e(k)e^*(k)\left[\Re\left(e(k)(-y_1(k)+y_2(k))^*\right)\right]. \quad (16)$$

Substituting equations (15) and (16) into equation (14), the gradient $\nabla_\lambda J(k)$ becomes:

$$\nabla_\lambda J(k) = -\left(6E\left\{e(k)e^*(k)\right\} - 2e(k)e^*(k)\right)\left[\Re\left(e(k)(y_1(k)-y_2(k))^*\right)\right]. \quad (17)$$

Using equations (11) and (17), the mixing parameter, $\lambda(k)$, update rule for the collaborative adaptive filtering based the CLMS and ACLMS algorithms is expressed as

$$\lambda(k+1) = \lambda(k) + \mu_\lambda\left(3E\left\{e(k)e^*(k)\right\} - e(k)e^*(k)\right)\left[\Re\left(e(k)(y_1(k)-y_2(k))^*\right)\right] \quad (18)$$

where μ_λ represents the step size parameter.

Finally, the expression $\hat{p}(k)=E\left\{e(k)e^*(k)\right\}$ in equation (18) is calculated by (Mengüç and Acır, 2018a):

$$\hat{p}(k)=\beta\hat{p}(k-1)+e(k)e^*(k) \quad (19)$$

where $0<\beta<1$ is the forgetting factor.

4. Results

The performance of the proposed hybrid algorithm was tested on the system identification problem by comparing it with the well-known CLMS and ACLMS algorithms in the literature. In this context, as unknown systems, a strictly linear moving average (SL-MA) model was selected for the first 5000 data, while a widely linear moving average (WL-MA) model was selected for the data between 5000 and 10000. For these unknown systems, the input signal was a complex-valued Gaussian with its variance of 1, whereas the noise signal was a complex-valued Gaussian white noise with its variance of 0.001. The unknown systems had the same number of the weight coefficients with adaptive filters trained by the CLMS, ACLMS, and hybrid algorithms. The simulation results presented here were obtained over 100 independent trials for two different numbers of the weight coefficients such as N = 64 and N = 128. For both unknown systems, these weight coefficients were generated randomly. In our simulations, the parameters of the algorithms were tuned as follows.

- The step size parameters of the CLMS and ACLMS algorithms are chosen as $\mu_{CLMS} = \mu_{ACLMS} = 0.0025$.
- For the proposed hybrid algorithm, the step size parameter of the mixing parameter was chosen as $\mu_{\lambda} = 0.0001$, whereas the initial value of the mixing parameter was chosen as $\lambda(0) = 0.5$.

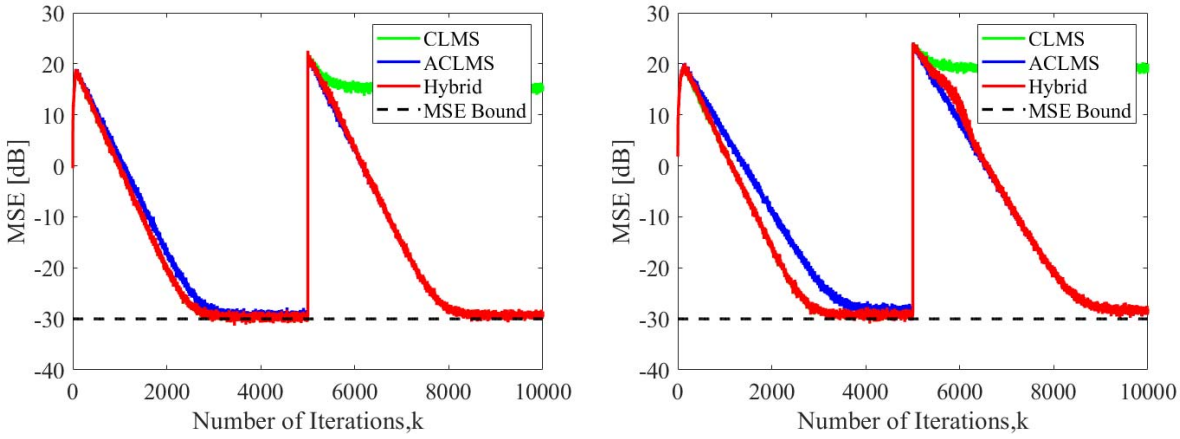


Figure 2. The MSE (dB) performances of the algorithms (a) for N = 64, (b) for N = 128

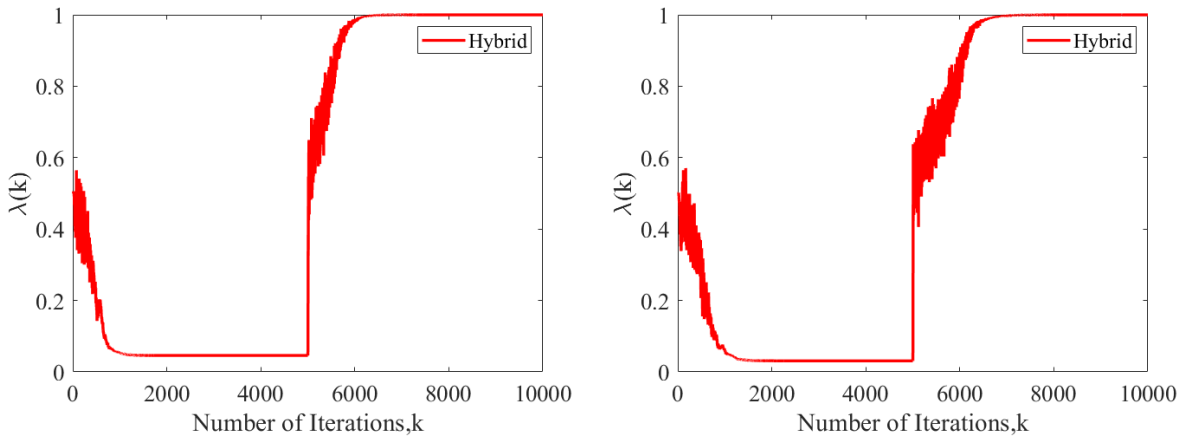


Figure 3. The changes of the mixing parameter of the hybrid algorithm (a) for N = 64, (b) for N = 128

In Figures 2 and 3, for N = 64 and N = 128, the mean square error (MSE) (dB) performances of the algorithms and t he changes of the mixing parameter of the hybrid algorithm were shown, respectively. According to the results of Figures 2 and 3, we could made the following comments:

i. As seen from Figure 2 (a) and (b), the CLMS algorithm for the SL-MA unknown system (for the first 5000 iterations) converged to the desired MSE bound faster than the ACLMS algorithm. For the WL-MA unknown system (after the 5000 iterations), the ACLMS only converged to the MSE bound. On the other hand, the proposed hybrid algorithm by bringing together the advantages of these algorithms guaranteed the converging to the desired MSE bound for both unknown systems.
ii. For instance, for the first 5000 iterations, the proposed hybrid algorithm by updating its mixing parameter ($\lambda(k) \to 0$) preferred the CLMS algorithm and converged faster than the ACLMS algorithm. After 5000 iterations, the proposed hybrid algorithm dominated the ACLMS algorithm in its output $\lambda(k) \to 1$.
iii. As seen from Figures 3 (a) and (b), if $\lambda(k) \to 0$, the unknown system is the SL model-based system, that is, it has a circular behavior. If $\lambda(k) \to 1$, the unknown system is the WL model-based system, that is, it is a noncircular behavior. Thus, the proposed hybrid algorithm enabled the possibility for the tracking of circularity behaviors of the unknown systems.

As a result, the proposed algorithm was highly convenient for both identifying SL or/and WL model-based unknown systems and the tracking of their circularity behaviors of the unknown systems.

Conclusion

In this paper, an alternative mixing parameter update rule for complex-valued collaborative adaptive filter structures has been proposed, which is based on the minimization of the kurtosis cost function defined by the instantaneous error signal. With the help of this alternative mixing parameter, the advantages of the CLMS and ACLMS algorithms over circular and noncircular complex-valued signals have been integrated into the proposed hybrid adaptive filtering algorithm. The simulation results on system identification settings have supported that the proposed hybrid algorithm with an alternative mixing parameter update rule has been outperformed in a collaborative manner of the CLMS and ACLMS algorithms when compared to the individual algorithms. As a result, the proposed hybrid algorithm has highly convenient for both identifying SL or/and WL model-based unknown systems and tracking of their circularity behaviors of the unknown systems.

References

- Adali ,T., Haykin, S. (2010). Adaptive Signal Processing: Next Generation Solutions. 1st ed. Wiley: IEEE Press.
- Adali, T., Schreier, P. J., Scharf,L. L. (2011). Complex-valued signal processing: The proper way to deal with impropriety. IEEE Trans. Signal Process, 59(11), pp. 5101–5125.

- Amadi, C. C., Ujang, B., Sali, A., & Hashim, F. (2019). Collaborative Adaptive Filtering Approach for the Identification of Complex-Valued Improper Signals. Circuits, Systems, and Signal Processing, 38(8), pp. 3860–3879.
- Chevalier,P., Blin,A. (2007). Widely linear MVDR beam formers for the reception of an unknown signal corrupted by noncircular interferences. IEEE Transactions on Signal Processing, 55(11), pp. 5323–5336.
- Douglas, S. C. and Mandic, D. P. (2010). Performance analysis of the conventional complex LMS and augmented complex LMS algorithms. 2010 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, Dallas, TX, USA, pp. 3794-3797.
- Douglas, S. C. and Mandic, D. P. (2012). A family of least-squares magnitude phase algorithms. 2012 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP), Kyoto, Japan, pp. 3769-3772.
- Hakkarainen, A., Werner, J., Dandekar,K. R., Valkama, M. (2016). 'Analysis and augmented spatial processing for uplink OFDMA MU-MIMO receiver with transceiver I/Q imbalance and external interference. IEEE Trans. Wireless Commun, 15(5), pp. 3422–3439.
- Javidi,S., Mandic, D. P., Cichocki,A. (2010). Complex blind source extraction from noisy mixtures using second-order statistics. IEEE Trans. Circuits Syst. I, 57(7), pp. 1404–1416.
- Jelfs, B., Javidi, S., Vayanos, P., Mandic, D. (2010). Characterisation of Signal Modality: Exploiting Signal Nonlinearity in Machine Learning and Signal Processing. J Sign Process Syst, 61(1), pp. 105–115.
- Jelfs, B., Mandic, D. P., Douglas, S. C. (2012). An adaptive approach for the identification of improper complex signals. Signal Processing, 92, pp. 335–344..
- Khalili, A., Rastegarnia, A. (2016). Tracking analysis of augmented complex least mean square algorithm. Int. J. Adapt. Control Signal Process, 30(1), pp. 106–114.
- Khalili, A., Rastegarnia, A., Bazzi, W. M., Yang,Z. (2014). Derivation and analysis of incremental augmented complex least mean square algorithm. IET Signal Process, 9(4), pp. 312–319.
- Mandic D. P. and Goh S. L. (2009). Complex Valued Nonlinear Adaptive Filters: Noncircularity, Widely Linear and Neural Models.1st ed. New York, USA: Wiley.
- Mengüç, E. C. (2019). Novel quaternion-valued least-mean Kurtosis adaptive filtering algorithm based on the GHR calculus. IET Signal Processing, 12(4), pp. 486-495.
- Mengüç, E. C. (2021). Adaptive Fourier linear combiner based on modified least mean Kurtosis algorithm for the processing of sinusoidal signals. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 20(6), pp. 1039-1047.
- Mengüç, E. C. and Acır, N. (2018a). An Augmented Complex-Valued Least-Mean Kurtosis Algorithm for the Filtering of Noncircular Signals. IEEE Transactions on Signal Processing, 66(2), pp. 438-448.
- Mengüç, E. C., Acır, N. (2016). Complex-valued least mean kurtosis adaptive filter algorithm. 23th Signal Process. Commun. Appl. Conf, pp. 325–328.
- Mengüç, E. C., Acır, N. (2017). An augmented complex-valued Lyapunov stability theory based adaptive filter algorithm. Signal Processing, 137, pp. 10–21.

- Mengüç, E. C., Acir, N. (2018b). Kurtosis-Based CRTRL Algorithms for Fully Connected Recurrent Neural Networks. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems, 29(12), pp. 6123–6131.
- Mengüç, E. C., Acir, N., Mandic, D. P. (2021). Widely-Linear Quaternion-Valued Least-Mean Kurtosis Algorithm. IEEE Transactions on Signal Processing, 69, pp. 5914-5922.
- Ollila, E. (2008). On the circularity of a complex random variable. IEEE Signal Process. Lett., 15, pp. 841–844.
- Park, C., Took, C. C., Mandic, D. P. (2014). Augmented complex common spatial patterns for classification of noncircular EEG from motor imagery tasks. IEEE Trans. Neural Syst. Rehab. Eng., 22(1), pp1–10.
- Picinbono, B. (1994). On circularity. IEEE Trans. Signal Process. 42(12), pp. 3473–3482.
- Picinbono, B., Chevalier, P. (1995). Widely linear estimation with complex data. IEEE Trans. Signal Process, 43(8), pp. 2030–2033.
- Schreier ,P. J., Scharf, L. L. (2010). Statistical Signal Processing of Complex-Valued Data: The Theory of Improper and Noncircular Signals. 1st ed. Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press.
- Schreier, P.J., Scharf, L.L. (2003). Second-order analysis of improper complex random vectors and processes. IEEE Trans. Signal Process, 51(3), pp. 714–725.
- Shan, Z., Yum,T. S. P. (2005). A conjugate augmented approach to direction of-arrival estimation. IEEE Trans. Signal Process, 53(11), pp. 4104–4109.
- Tanrıkulu O. and Constantinides A. G. (1994). Least-mean kurtosis: A novel higher-order statistics based adaptive filtering algorithm. Electronics Letters, 30(3), pp. 189-190.
- Widrow, B., McCool, J., Ball, M. (1975). The complex LMS algorithm. Proceedings of the IEEE, 63(4), pp. 719–720.
- Wirtinger, W. (1927). Zur formalen theorie der funktionen von mehr komplexen ver¨anderlichen. Mathematische Annalen, 97(1), pp. 357–375.
- Xia, Y., Douglas, S.C., Mandic, D.P. (2012). Adaptive frequency estimation in smart grid applications: exploiting noncircularity and widely linear adaptive estimators. IEEE Signal Process, 29(5), pp 44–54.
- Xia, Y., Mandic, D.P. (2012). Widely linear adaptive frequency estimation of unbalanced three-phase power systems. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 61(1), pp. 74–83.
- Zerdali E. and Mengüç, E. C. (2019). Novel complex-valued stator current-based MRAS estimators using different adaptation mechanisms. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 68(10), pp. 3793-3795.

Elektrikli Araçlar ve Dinamik Talep Cevabı İçeren Zaman Gecikmeli Yük Frekans Kontrol Sisteminin Kararlılık Bölgesini Oluşturan PI Denetleyici Kazançlarının Belirlenmesi

Deniz Katipoğlu[1], Ausnain Naveed[2], Şahin Sönmez[3], Saffet Ayasun[4]
[1]Aksaray Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye
[2]Department of Electrical Engineering, The University of Azad Jammu and Kashmir, Muzaffarabad, Pakistan
[3]Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Yeşilyurt MYO, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Malatya, Türkiye
[4]Gazi Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye
denizkatipoglu@aksaray.edu.tr, husnain.naveed@gmail.com, ssonmeztr@gmail.com, saffetayasun@gazi.edu.tr

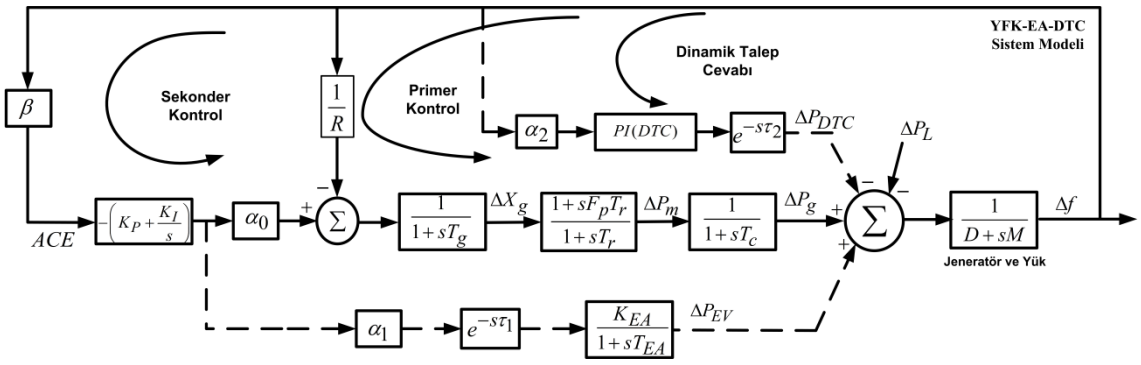
Özet: Bu çalışmada, grafiksel bir yöntem kullanılarak elektrikli araçlar (EA'lar) ve dinamik talep cevabı (DTC) kontrol çevrimi içeren zaman gecikmeli bir bölgeli yük frekansı kontrol (YFK) sisteminin denetleyici parametre düzleminde kararlılık bölgeleri elde edilmiştir. YFK sistemlerine EA'lar ve DTC kontrol çevriminin entegre edilmesi (YFK-EA-DTC) hem yük gruplarının hem de EA batarya sistemlerinin frekans regülasyonu servisinde etkin olarak kullanılma imkanı sunmuştur. EA batarya grupları ve DTC kontrol çevrimi, YFK sistemlerinin kararlılığı üzerinde önemli avantajlar sağlamasına rağmen, YFK sistemlerinde veri transferleri ve kontrol komutlarının iletilmesi amacıyla meydana gelen haberleşme zaman gecikmeleri sistemin dinamik performansını olumsuz etkileyebilmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada zaman gecikmesi içeren bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin kararlılığını garanti eden oransal-integral (PI) denetleyici kazanç değerleri kararlılık sınır eğrisi yöntemi kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kararlılık bölgelerinin doğruluğu MATLAB/Simulink ortamında gerçekleştirilen zaman düzlemindeki benzetim çalışmaları ile gösterilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Yük frekansı kontrol, PI kontrolör, Kararlılık bölgesi, Zaman gecikmesi.

1. Giriş

Yük frekans kontrol (YFK) sistemleri bir veya birden fazla bölgeden oluşan enterkonnekte bir güç sisteminde,YFK sisteminin bölgeleri arasında önceden programlanmış seviyelerde güç paylaşımını sürdürmekle ve elektrik güç şebekesinin frekansını kontrol etmekle görevlidir (Saadat, 1999; Kundur, 1994). YFK sistemlerinde, talep edilen güç değişimlerinde hızlı yanıt verme karakteristiklerine sahip olması nedeniyle yenilenebilir enerji santrallerinin frekans düzenleme servisine katkısı sürekli olarak artmaktadır. Ancak, rüzgar gücünde ve güneş enerjisinde meydana gelen güç dalgalanmaları, büyük yük değişimleri ve sistemde meydana gelen kısa devre arızaları gibi durumlarda sistemin dinamik davranışını ve çalışma performansını olumsuz olarak etkileyebilmektedir (Falahati vd., 2016; Liu vd., 2018). Bu sorunlar dikkate alındığında sistemin güvenilirliğini, güvenliğini, yük değişimleri karşısında tepki hızını ve kararlılığını arttırmak için enerji depolama cihazları (ultra kapasitör ve batarya cihazları) gibi kaynaklar ve dinamik talep cevabı (DTC) kontrol yöntemin kullanılması, üretilen güç ve talep edilen yük arasındaki dengenin kısa sürede sağlanması bakımından önemli görülmüştür. Ayrıca, enerji depolama cihazlarının yüksek kurulum ve işletme maliyetinin olması, düşük verimlilikleri ve üretim tarafında denetleyicilerin çalışma maliyetlerinin yüksek olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Babahajiani vd., 2018; Pourmousavi ve Nehrir, 2014). Bu dezavantajları azaltmak ve güç sisteminin

kararlılığını arttırmak için hem yük grubu olması hem de elektrik güç şebekesine enerji transferi yapması bakımından elektrikli araçların (EA) batarya sistemlerinin geleceğin akıllı şebeke YFK sistemlerinde kullanılabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, elektrikli araçlarda bulunan batarya gruplarının elektrik şebekesinde bulunan yüksek maliyetli enerji depolama cihazlarının yerine kullanılması ve bataryaların mobil enerji depolama özelliğinden dolayı elektrik güç şebekelerinde maliyetin azaltılması bakımından önemli bir çözüm olarak görülmektedir (Mu vd., 2013; Luo vd., 2014). Elektrikli araçların, Dengeleme Güç Piyasasına pratik olarak katılabilmeleri için çok sayıdaki EA, Elektrikli Araç Toplayıcıları (Electric Vehicles Aggretgators) olarak adlandırılan yeni bir enerji şirketi tarafından bir araya getirilmeli ve yönetilmelidir. EA gruplarına benzer şekilde, çok sayıdaki kontrol edilebilen yükler, Yük Toplayıcı (Load Aggregator) olarak adlandırılan bir şirket üzerinden frekans kontrolüne dahil olmaktadırlar (Katipoğlu vd., 2019; Naveed vd., 2019).

Enterkonnekte güç sisteminde toplayıcıların temel görevleri, sistem frekansının ihtiyacına bağlı olarak EA batarya gruplarının ve kontrol edilebilir yüklerin devreye alınmasını veya çıkarılmasını sağlamak ve böylece, frekans düzenleme servisi üzerinde bu birimlerin koordinasyonunu yürütmektir. Toplayıcılar, EA ve DTC sistemleri üzerinde bu görevlerini yerine getirmek için haberleşme ağlarına ihtiyaç duymaktadır (Ko vd., 2019; Katipoğlu vd., 2019; Naveed vd., 2019). Haberleşme ağları yardımıyla, toplayıcılar ile EA ve kontrol edilebilir yük grupları arasında çeşitli ölçüm verileri alınabilir ve kontrol komutları iletilebilir. Ancak, toplayıcılar ile EA ve DTC kontrol sistemi arasındaki veri transferleri YFK sisteminin dinamik performansını olumsuz etkileyen zaman gecikmelerine neden olmaktadır (Katipoğlu vd., 2019; Naveed vd., 2020). Dolayısıyla, YFK-EA-DTC sisteminin kararlılığını garanti eden denetleyici parametrelerinin tasarımı oldukça önemlidir (Naveed vd., 2020). YFK-EA-DTC sisteminin belirlenen herhangi bir zaman gecikmesi değeri için kararlılığını sağlayan tüm oransal-integral (PI) denetleyici kazançları kararlılık sınır eğrisi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilebilir (Tan, 2005; Tan vd., 2006; Söylemez vd., 2003). Bu yöntem, zaman gecikmeli klasik YFK sistemlerine (Sönmez ve Ayasun, 2018), mikro-şebeke YFK sistemine (Gündüz vd., 2017), büyük güçlü rüzgar türbin sistemlerine (Wang vd., 2011) ve EA içeren bir bölgeli YFK sistemine (Naveed vd., 2020) etkin bir şekilde uygulanmıştır.



Şekil 1. Zaman gecikmeli bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin modeli.

Bu çalışmada, kararlılık sınır eğrisi yöntemi kullanılarak YFK sisteminin hem EA hem de DTC kontrol çevrimi içermesi durumunda sistemin tüm PI denetleyici parametrelerini içeren kararlılık bölgeleri hesaplanmıştır. Ayrıca, YFK-EA-DTC sisteminde her iki birimin frekans düzenleme servisi üzerinde farklı katılım oranlarının kararlılık bölgeleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Son olarak, teorik sonuçların doğruluğu, zaman düzleminde gerçekleştirilen benzetim çalışmaları ile gösterilmiştir (Simulink, 2019).

2. Zaman gecikmeli bir bölgeli YFK-EA-DTC sistem modeli

Şekil 1'de, EA grupları ve DTC kontrol çevriminin dahil edildiği zaman gecikmeli bir bölgeli YFK sisteminin dinamik modeli görülmektedir. Bu modelde, klasik YFK sistem modeline kesikli çizgilerle gösterilen EA grupları ve DTC kontrol çevrimleri eklenerek sistem modeli değiştirilmiştir. Sistemin dinamik modelinde, durum ifadeleri Δf, ΔX_g, ΔP_m, ΔP_g, ΔP_{DTC}, ΔP_{EA} ve ΔP_L olarak tanımlanış ve bu ifadeler sırasıyla, frekans değişimini, valf pozisyonunun, mekanik güç çıkışının, jeneratör güç çıkışının, DTC kontrol güç çıkışı, EA'ların güç çıkışının değişimlerini ve yükteki değişimi temsil etmektedir. Ayrıca, M, D, R, T_g, T_c, T_r, F_P, β ve ACE sırasıyla, jeneratör eylemsizlik katsayısı, yük sönüm katsayısı, hız regülasyonu düşü sabiti, devir sayısı regülatörü zaman sabiti, türbin zaman sabiti, ara-ısıtma zaman sabiti, ara-ısıtmalı türbin katsayısı, frekans yönelim faktörü ve alan kontrol hata sinyalini göstermektedir. Şekil 1'den görüldüğü üzere, YFK sisteminin sekonder kontrol çevrimi (kontrol merkezi) tarafında PI denetleyici kullanılmıştır.

$$G_c(s) = K_P + \frac{K_I}{s} \tag{1}$$

Burada, K_P ve K_I oransal ve integral denetleyici kazançlarıdır. Ayrıca, kontrol edilebilir yüklerin kontrolü DTC kontrol çevrimi tarafında $K_{P(DTC)}$ ve $K_{I(DTC)}$ ile verilen farklı bir PI denetleyici ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, her iki PI denetleyici kazançlarının birbirinden farklı olduğu varsayılmıştır. Şekil 1'de, YFK sisteminin kontrol merkezinin denetleyici çıkışına birinci dereceden bir transfer fonksiyona sahip olan EA batarya modeli dahil edilmiştir. Bu model aşağıda verildiği gibi tanımlanabilir.

$$G_{EA}(s) = \frac{K_{EA}}{1 + sT_{EA}} \tag{2}$$

Burada, K_{EA} ve T_{EA} sırasıyla, EA grubuna ait batarya kazanç ve zaman sabitleridir. Ω frekans kontrol çabası olmak üzere; EA grupları, DTC kontrol birimi ve klasik üretim biriminin frekans düzenleme servisine olan katkıları aşağıda verilmiştir (Pourmousavi ve Nehrir, 2014; Ko vd., 2019).

$$\begin{aligned} \Delta P_S(s) &= \alpha_0 \Omega \\ \Delta P_{EA}(s) &= \alpha_1 \Omega \\ \Delta P_{DTC}(s) &= \alpha_2 \Omega \end{aligned} \tag{3}$$

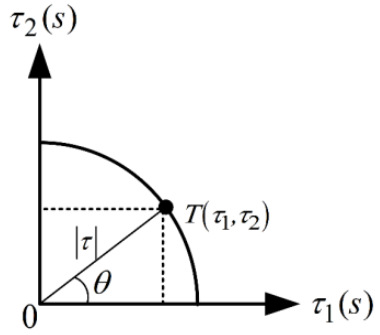
Burada, α_0, α_1 ve α_2 sırasıyla, klasik güç üretim birimi, EA gruplarının ve DTC kontrol çevriminin frekans düzenleme servisine olan katılımlarını göstermektedir. Katılım faktörlerinin toplamı $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$ olmaktadır. Bu katılım faktörlerine göre, her üretim birimi frekans düzenleme servisine katkı sunmaktadır. Bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminde, EA toplayıcısı ve her bir EA arasında gerçekleşen haberleşme gecikmesinin toplam miktarı τ_1 olmak üzere, EA modelini içeren çevrimde $e^{-s\tau_1}$ üstel terimi ile gösterilmektedir. Benzer şekilde, yük toplayıcısının DTC kontrol sistemi tarafında çeşitli yük gruplarının izlenmesi devreye alınması veya çıkarılması durumlarında çeşitli kontrol sinyallerini iletmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, bu çevrimde meydana gelen zaman gecikmesinin miktarı τ_2 olmak üzere, $e^{-s\tau_2}$ üstel terimi ile ifade edilmiştir. Bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin kararlılık bölgelerinin hesaplanabilmesi için, Şekil 1'de verilen YFK-EA-DTC sisteminin karakteristik denkleminin elde edilmesi gereklidir.

$$\Delta(s,\tau_1,\tau_2) = P(s) + Q(s)e^{-s\tau_1} + R(s)e^{-s\tau_2} = 0 \tag{4}$$

Burada $P(s)$, $Q(s)$ ve $R(s)$ polinomlarının katsayıları ve dereceleri aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} P(s) &= p_7 s^7 + p_6 s^6 + p_5 s^5 + p_4 s^4 + p_3 s^3 + p_2 s^2 + p_1 s \\ Q(s) &= q_5 s^5 + q_4 s^4 + q_3 s^3 + q_2 s^2 + q_1 s \\ R(s) &= r_6 s^6 + r_5 s^5 + r_4 s^4 + r_3 s^3 + r_2 s^2 + r_1 s. \end{aligned} \tag{5}$$

Bu polinomlara ait p , q ve r katsayıları sistem parametrelerine bağlı olarak ekte sunulmuştur.



Şekil 2. Zaman gecikmesi düzleminde tanımlanan zaman gecikmesi vektörü.

Denklem (4) ile ifade edilen karakteristik denklemde kararlılık analizlerinin yapılabilmesi için τ_1 ve τ_2 zaman gecikmeleri Şekil 2'de gösterilen kurala göre seçilmiştir. Bu doğrultuda, Şekil 2'de verildiği gibi kutupsal koordinat $(|\tau|,\theta)$ olarak ifade edilen (τ_1, τ_2) zaman gecikmelerinin seçilmesi gerçekleştirilmiştir. Genlik $|\tau|$ ve açısı θ, $|\tau| = \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2}$ ve $\theta = \tan^{-1}\tau_2/\tau_1$ olarak tanımlanır. Burada, genlik $|\tau|$ sabit iken,

$\theta \in [0^0 - 90^0]$ aralığında değiştirildiğinde zaman gecikme değerlerinin seçimi için $\tau_1 > \tau_2$, $\tau_1 = \tau_2$ ve $\tau_1 < \tau_2$ olarak verilen farklı senaryolar gerçekleştirilebilir.

3. Bir bölgeli YFK-EA-DTC Sisteminin Kararlılık Bölgelerinin Hesaplanması

Bu çalışmada kullanılan kararlılık sınır eğrisi yöntemi, sistemin belirlenen herhangi bir zaman gecikmesi değeri için PI denetleyici parametre değerlerini (K_P, K_I)- düzleminde hesaplamaktadır. Bu işlem, sistemin karakteristik denkleminin reel ve sanal kısımları sıfıra eşitlenerek kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Şekil 1'den dikkat edilecek olunursa, hem sekonder kontrol çevrimi tarafında hem de DTC kontrol çevrimi tarafında PI denetleyiciler kullanılmaktadır. DTC kontrol çevrimi tarafında ve kontrol merkezi tarafında denetleyici kazançlarının birbirinden farklı olduğu varsayılmış ve sadece sekonder kontrol çevrimi tarafındaki PI denetleyici parametre tasarımına odaklanılmıştır. Bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin, verilen herhangi bir $|\tau|$ zaman gecikmesi değeri için $(K_P, K_I)-$ düzleminde kararlılık bölgelerinin sınırlarını tanımlamak için, Denklem (4)'de $\omega_c > 0$ olmak üzere $s = j\omega_c$ yerine yazılmalıdır.

$$\begin{aligned}
&\Delta(j\omega_c,\tau_1,\tau_2) = p_7(j\omega_c)^7 + p_6(j\omega_c)^6 + p_5(j\omega_c)^5 + p_4'''(j\omega_c)^4 + p_3'''(j\omega_c)^3 + \\
&p_2'''(j\omega_c)^2 + p_1'''(j\omega_c) + \begin{pmatrix} r_6(j\omega_c)^6 + r_5(j\omega_c)^5 + r_4(j\omega_c)^4 + \\ r_3(j\omega_c)^3 + r_2(j\omega_c)^2 + r_1(j\omega_c) \end{pmatrix} e^{-j\omega_c\tau_2} + \\
&K_P\left[p_4'(j\omega_c)^4 + p_3'(j\omega_c)^3 + p_2'(j\omega_c)^2\right] + \\
&K_P\left(q_5'(j\omega_c)^5 + q_4'(j\omega_c)^4 + q_3'(j\omega_c)^3 + q_2'(j\omega_c)^2\right)e^{-j\omega_c\tau_1} \\
&+K_I\left[p_3''(j\omega_c)^3 + p_2''(j\omega_c)^2 + p_1''(j\omega_c)\right] + \\
&K_I\left(q_4''(j\omega_c)^4 + q_3''(j\omega_c)^3 + q_2''(j\omega_c)^2 + q_1''(j\omega_c)\right)e^{-j\omega_c\tau_1} = 0
\end{aligned} \tag{6}$$

Bu adımda, p_1''', p_2''', p_3''', p_4''', p_5, p_6, p_7 ve r katsayıları merkezi denetleyicinin parametrelerini içermeyen katsayılardır. Geriye kalan p', p'', q' ve q'' katsayıları K_P ve K_I denetleyici parametreleri cinsinden düzenlenen katsayılardır. Denklem (6)'da üstel terimli ifade yerine $e^{-j\omega_c\tau_i} = \cos(\omega_c\tau_i) - j\sin(\omega_c\tau_i), (i = 1,2)$ yazarak karakteristik denklem, reel ve sanal bileşenlerine ayrıldığında, aşağıda verildiği formda yeni bir denklem elde edebiliriz.

$$\begin{aligned}
&\Delta(j\omega_c,\tau_1,\tau_2) = K_P A_1(\omega_c) + K_I B_1(\omega_c) + C_1(\omega_c) + \\
&\qquad j\left[K_P A_2(\omega_c) + K_I B_2(\omega_c) + C_2(\omega_c)\right] = 0 \\
&\Delta(j\omega_c,\tau_1,\tau_2) = \Re\left\{\Delta(j\omega_c,\tau)\right\} + j\Im\left\{\Delta(j\omega_c,\tau)\right\} = 0
\end{aligned} \tag{7}$$

Burada, $\Re\{\square\}$ ve $\Im\{\square\}$ Denklem (7)'nin reel ve sanal kısımlarını temsil etmektedir. Ayrıca, A_1, B_1, C_1, A_2, B_2 ve C_2 katsayıları aşağıda verilmiştir.

$$
\begin{aligned}
A_1(\omega_c) &= p'_4\omega_c{}^4 - p'_2\omega_c{}^2 + q'_5\omega_c{}^5\sin(\omega_c\tau_1) + q'_4\omega_c{}^4\cos(\omega_c\tau_1) - \\
&\quad q'_2\omega_c{}^2\cos(\omega_c\tau_1) - q'_3\omega_c{}^3\sin(\omega_c\tau_1) + q'_1\omega_c\sin(\omega_c\tau_1) \\
B_1(\omega_c) &= -p''_2\omega_c{}^2 + q''_4\omega_c{}^4\cos(\omega_c\tau_1) - q''_2\omega_c{}^2\cos(\omega_c\tau_1) - \\
&\quad q''_3\omega_c{}^3\sin(\omega_c\tau_1) + q''_1\omega_c\sin(\omega_c\tau_1) \\
C_1(\omega_c) &= -p_6\omega_c{}^6 + p_4\omega_c{}^4 - p_2\omega_c{}^2 + \left(-r_3\omega_c^3 + r_5\omega_c^5 + r_1\omega_c\right)\sin(\omega_c\tau_2) + \\
&\quad \left(-r_2\omega_c^2 + r_4\omega_c^4 - r_6\omega_c^6\right)\cos(\omega_c\tau_2)
\end{aligned}
\tag{8a}
$$

$$
\begin{aligned}
A_2(\omega_c) &= -p'_3\omega_c{}^3 - q'_3\omega_c{}^3\cos(\omega_c\tau_1) - q'_4\omega_c{}^4\sin(\omega_c\tau_1) + \\
&\quad q'_2\omega_c{}^2\sin(\omega_c\tau_1) + q'_5\omega_c{}^5\cos(\omega_c\tau_1) \\
B_2(\omega_c) &= p''_1\omega_c - q''_3\omega_c{}^3\cos(\omega_c\tau_1) + q''_1\omega_c\cos(\omega_c\tau_1) + q''_2\omega_c{}^2\sin(\omega_c\tau_1) - \\
&\quad p''_3\omega_c{}^3 - q''_4\omega_c{}^4\sin(\omega_c\tau_1) \\
C_2(\omega_c) &= -p_7\omega_c{}^7 + p_5\omega_c{}^5 - p_3\omega_c{}^3 + \left(-r_3\omega_c^3 + r_5\omega_c^5 + r_1\omega_c\right)\cos(\omega_c\tau_2) + \\
&\quad \left(r_2\omega_c^2 - r_4\omega_c^4 + r_6\omega_c^6\right)\sin(\omega_c\tau_2).
\end{aligned}
\tag{8b}
$$

$$
\begin{aligned}
K_P &= \frac{B_1(\omega_c)C_2(\omega_c) - B_2(\omega_c)C_1(\omega_c)}{A_1(\omega_c)B_2(\omega_c) - B_1(\omega_c)A_2(\omega_c)} \\
K_I &= \frac{A_2(\omega_c)C_1(\omega_c) - A_1(\omega_c)C_2(\omega_c)}{A_1(\omega_c)B_2(\omega_c) - B_1(\omega_c)A_2(\omega_c)}
\end{aligned}
\tag{9}
$$

Denklem (7)'de $\Delta(j\omega_c,\tau_1,\tau_2)=0$'ın reel ve sanal kısımları sıfıra eşitlendiğinde ve Denklem (7) denetleyici parametrelerinin elde edilmesi için çözüldüğünde, Denklem (9)'da görüldüğü gibi kompleks kök sınır (Complex root boundary, CRB) eğrisinin elde edilmesi için kullanılan genel bir form elde edebiliriz. CRB eğrisine ek olarak sistemin herhangi bir reel kökünün sanal ekseni keserek sağ yarı düzleme geçtiğini dikkate alarak $\omega_c = 0$ için Denklem (9)'dan reel kök sınır (Real root boundary, RRB) eğrisinin hesaplanması sağlanabilir. Bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin $\omega_c = 0$ için kararlılık bölgesinin RRB eğrisinin $K_I = 0$ olduğu Denklem (9)'un çözümünden hesaplanabilir. Bu durum, herhangi bir reel kökün sanal ekseni keserek sağ yarı düzleme geçişinin $K_I = 0$ değeri için gerçekleşeceğini açıklamaktadır. Sonuç olarak, $(K_P, K_I)-$ düzleminde CRB ve RRB eğrilerinin kesişimi sistemin kararlı ve kararsız olduğu bölgelere ayırmaktadır.

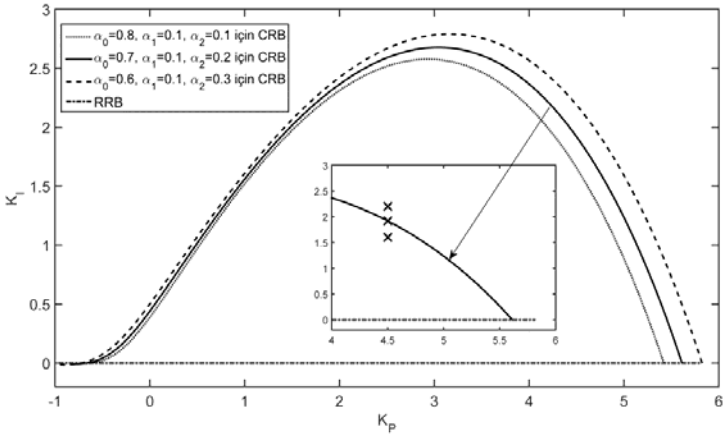
4. Sonuçlar

Bu bölüm, bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin kararlılık bölgelerinin hesaplanmasını ve elde edilen kararlılık bölgelerinin zaman düzleminde gerçekleştirilen benzetim çalışmaları yardımıyla doğrulanmasını sunmaktadır. Sistem parametreleri aşağıdaki gibi seçilmiştir (Ko vd., 2019):

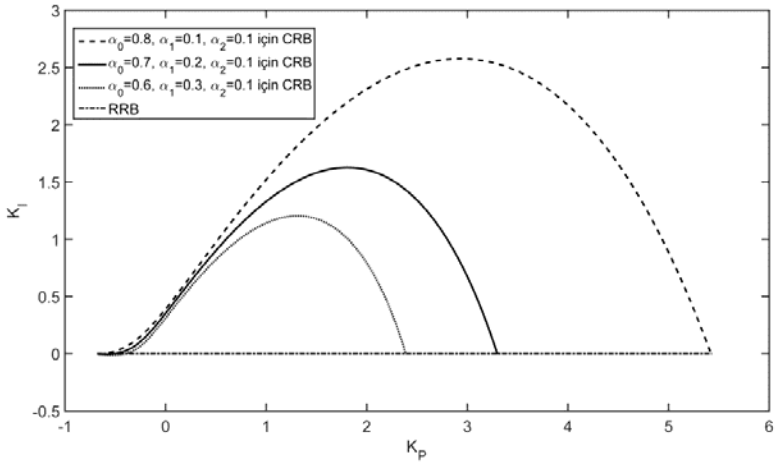
$$D=1,\ \mathrm{R}=1/11,\ F_P=1/6,\ \beta=21,\ M=8.8,\ T_g=0.2\ s,\ T_c=0.3\ s,$$
$$T_r=12\ s,\ T_{EA}=0.1\ s,\ K_{EA}=1,\ K_{P(DTC)}=0.5,\ K_{I(DTC)}=0.7, \quad (10)$$

Öncelikle, EA ve DTC kontrol çevriminin paylaşım faktörlerinin kararlılık bölgeleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, Şekil 2'de verilen gecikme senaryoları dikkate alınarak $|\tau|=1$s genlik değeri ve $\theta=45^0$ $(\tau_1=\tau_2=0.707s)$ seçilmiştir. Bu durumda, EA ve DTC kontrol çevrimi tarafında zaman gecikme değerleri eşit olarak belirlenmiştir.

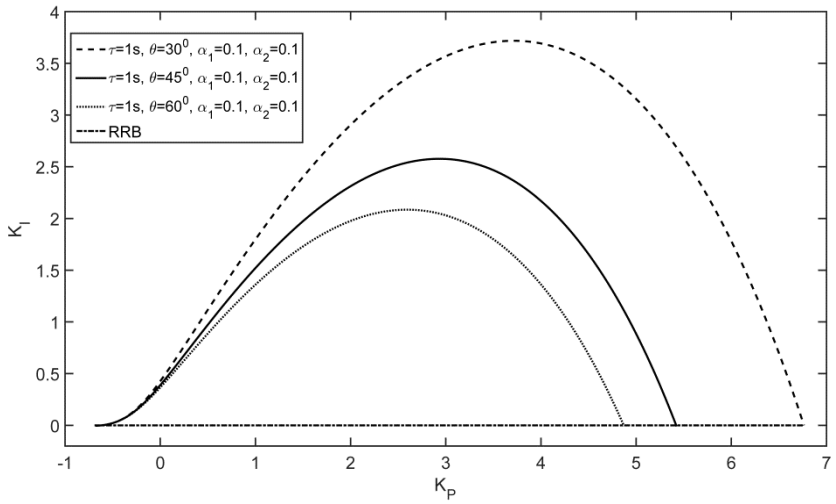
Bu gecikme değerlerinde $(\tau_1=\tau_2=0.707s)$, Şekil 3'den PI denetleyici parametre düzleminde DTC kontrol çevrimi katılım faktörlerinin kararlılık bölgeleri üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekil 3'den görüldüğü üzere, EA katılım faktörü $\alpha_1=0.1$'de sabitlendiğinde ve DTC kontrol çevrimi katılım faktörü $\alpha_2=0.1,\ 0.2,\ 0.3$ ($\alpha_0=0.8,\ 0.7,\ 0.6$) olarak arttırıldığında sistemin kararlılık bölgelerinin genişlediği görülmektedir. Başka bir ifadeyle, frekans düzenleme servisine DTC kontrol çevrimi katılımı arttıkça sistemin kararlılık sınırı artmaktadır. EA gruplarının kararlılık bölgeleri üzerindeki etkisini incelemek için, önceden belirlenen gecikme değerlerinde ($\tau_1=\tau_2=0.707s$) ve DTC kontrol çevrimi katılımı $\alpha_2=0.1$'de sabit tutulduğunda, EA grupları katılım faktörü $\alpha_1=0.1,\ 0.2,\ 0.3$ $(\alpha_0=0.8,\ 0.7,\ 0.6)$ olarak arttırıldığında sistemin kararlılık bölgeleri Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4'den EA katılım faktörü arttıkça bir bölgeli YFK-EA-DTC kontrol sisteminin kararlılık bölgelerinin gittikçe daraldığı ve dolayısıyla, sistemin kararlılık sınırının belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir.



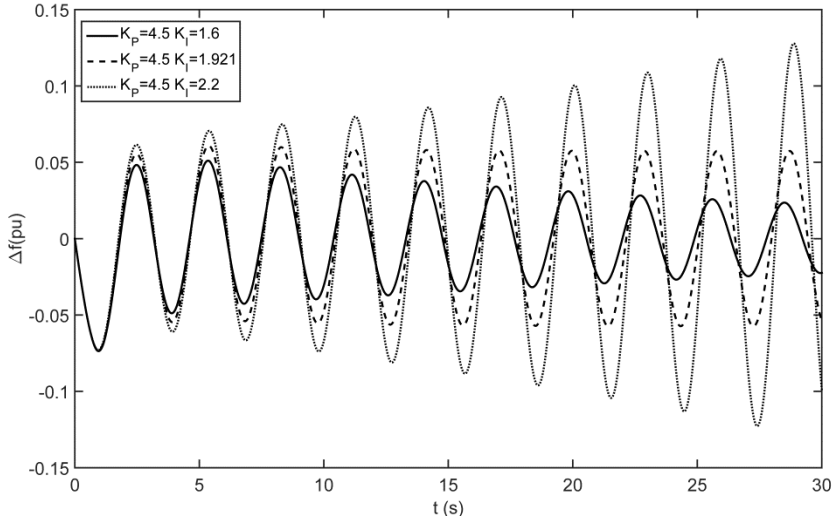
Şekil 3. $|\tau|=1$s **,** $\theta=45^0$ **ve DTC farklı katılım faktörleri için kararlılık bölgeleri.**



Şekil 4. $|\tau| = 1s$, $\theta = 45^0$ **ve EA farklı katılım faktörleri için kararlılık bölgeleri.**



Şekil 5. $|\tau| = 1s$ **ve farklı** θ **açıları için kararlılık bölgeleri.**



Şekil 6. $|\tau| = 1s$ **ve farklı** θ **açıları için kararlılık bölgeleri.**

Yapılan başka bir önemli analiz, Şekil 2'de tanımlanan farklı gecikme senaryoları ($\tau_1 > \tau_2$, $\tau_1 = \tau_2$ ve $\tau_1 < \tau_2$) dikkate alınarak kararlılık bölgelerinin incelenmesidir. EA ve DTC kontrol çevrimi katılım faktörleri $(\alpha_0 = 0.8,\ \alpha_1 = 0.1,\ \alpha_2 = 0.1)$ birbirine eşit alındığında ve $|\tau| = 1s$ genlik değerinde, Şekil 2'de verilen polar koordinat üzerinde üç farklı $\theta = 30^0, 45^0$ ve 60^0 açı değeri için sistemin kararlılık bölgeleri elde edilmiştir. Bu açı değerleri için EA ve DTC kontrol çevriminin gecikme değerlerini sırasıyla $(\tau_1 = 0.866s,\ \tau_2 = 0.5s)$, $(\tau_1 = \tau_2 = 0.707s)$ ve $(\tau_1 = 0.5s,\ \tau_2 = 0.866s)$ olarak elde edilebilir. Başka bir anlamda, bir bölgeli YFK-EA-DTC güç sisteminde DTC ve EA tarafının gecikme miktarının ağırlığının kararlılık bölgeleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Bu durumlara karşılık gelen kararlılık bölgeleri Şekil 5'den görülmektedir. Şekil 5 incelendiğinde, $\theta = 30^0$ için elde edilen kararlılık bölgesinin diğerlerine kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumun pratik anlamı, EA grupları tarafındaki gecikme değerinin DTC kontrol çevrimi tarafında gözlemlenen gecikme değerlerinden büyük olması durumunda $(\tau_1 > \tau_2)$ daha geniş kararlılık bölgeleri hesaplanmaktadır. Dolayısıyla, bu duruma karşılık gelen kararlılık bölgelerinden daha geniş bir aralıkta PI denetleyici setinin belirlendiği görülmektedir.

Son olarak, elde edilen kararlılık bölgelerinin doğruluğunu göstermek için Şekil 3'de verilen $\alpha_0 = 0.7, \alpha_1 = 0.1, \alpha_2 = 0.2$ için hesaplanan kararlılık bölgesinin içerisinden $(K_P = 4.5, K_I = 1.6)$, üzerinden $(K_P = 4.5, K_I = 1.921)$ ve dışından $(K_P = 4.5, K_I = 2.2)$ seçilen denetleyici kazanç değerleri için benzetim çalışmaları yapılmıştır. Seçilen üç farklı denetleyici kazanç değerlerinde $t = 0$ anında $\Delta P_L = 0.1pu$ yük değişimi altında sistemin frekans tepkisi incelenmiş ve Şekil 6'da gösterilmiştir. $(K_P = 4.5, K_I = 1.6)$ için frekans tepkisinde salınımların giderek azaldığı ve sistemin kararlı olduğu görülmektedir. $(K_P = 4.5, K_I = 1.921)$ için sistemin frekans tepkisinde sürekli devam eden salınımlardan dolayı bir bölgeli YFK-EA-DTC sisteminin sınırda kararlı olduğu ve $(K_P = 4.5, K_I = 2.2)$ için frekans tepkisinden sistemin kararsız olduğu açıkça görülmektedir.

5. Sonuç

Bu çalışma, EA grupları ve DTC kontrol çevrimi içeren bir bölgeli YFK sisteminin denetleyici parametre düzleminde kararlılık bölgelerini sunmaktadır. Öncelikle, EA grupları ve DTC kontrol çevriminin katılım faktörlerinin sistemin kararlılık bölgeleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu analiz doğrultusunda, DTC kontrol çevriminin frekans düzenleme servisi üzerinde katılımı arttıkça kararlılık bölgelerinin genişlediği ve dolayısıyla daha geniş bir denetleyici setinin elde edildiği görülmüştür. Ancak, EA gruplarının frekans düzenleme servisi üzerinde katılımı arttıkça kararlılık bölgelerinin daraldığı tespit edilmiştir. Bir diğer önemli analiz, EA grupları tarafında ve DTC kontrol çevrimi tarafında farklı haberleşme zaman gecikme değerleri gözlemlenmesi durumunda senaryolar oluşturularak bir bölgeli YFK-EA-DTC sistemin kararlılık bölgeleri belirlenmiştir. Bu senaryolardan, DTC kontrol çevrimi tarafında gözlemlenen gecikme değerlerinin EA grupları tarafında gözlemlenen gecikme değerlerinden büyük olduğu durumda kararlılık bölgelerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Son olarak,

Matlab/Simulink ortamında yapılan benzetim çalışmaları ile kararlılık bölgelerinden seçilen denetleyici kazanç değerleri için sistemin frekans tepkisi incelenerek teorik sonuçların doğruluğu gösterilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenen 118E744 nolu “Elektrikli Araç Grupları Ve Dinamik Talep Cevabı İçeren Yük Frekans Kontrol Sistemlerinin Zaman Gecikmesine Bağlı Kararlılık Analizi ve Gürbüz Denetleyici Tasarımı” isimli araştırma projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK’a desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Ekler

Denklem (5)'de verilen $P(s)$, $Q(s)$ ve $R(s)$ polinomlarına ait p, q ve r katsayıları sistem parametrelerine bağlı olarak aşağıda verilmiştir.

$$p_7 = MRT_gT_rT_cT_{EV}$$

$$p_6 = DRT_gT_rT_cT_{EA} + MR(T_gT_rT_c + T_rT_cT_{EA} + T_gT_cT_{EA} + T_gT_rT_{EA})$$

$$p_5 = DR(T_gT_rT_c + T_rT_cT_{EA} + T_gT_cT_{EA} + T_gT_rT_{EA}) + MR(T_rT_c + T_gT_c + T_gT_r + T_cT_{EA} + T_rT_{EA} + T_gT_{EA})$$

$$p_4 = DR(T_rT_c + T_gT_c + T_gT_r + T_cT_{EA} + T_rT_{EA} + T_gT_{EA}) + MR(T_c + T_r + T_g + T_{EA}) + F_pT_rT_{EA} + K_p[\alpha_0\beta RF_pT_rT_{EA}]$$

$$p_3 = DR(T_c + T_r + T_g + T_{EA}) + MR + F_pT_r + T_{EA} + K_p[\alpha_0\beta R(T_{EA} + F_pT_r)] + K_I[\alpha_0\beta RF_pT_rT_{EA}]$$

$$p_2 = DR + 1 + K_p[\alpha_0\beta R] + K_I[\alpha_0\beta R(T_{EA} + F_pT_r)]$$

$$p_1 = K_I[\alpha_0\beta R]$$

$$q_5 = K_p[\alpha_1\beta RK_{EA}T_gT_rT_c]$$

$$q_4 = K_p[\alpha_1\beta RK_{EA}(T_rT_c + T_gT_c + T_gT_r)] + K_I[\alpha_1\beta RK_{EA}T_gT_rT_c]$$

$$q_3 = K_p[\alpha_1\beta RK_{EA}(T_c + T_r + T_g)] + K_I[\alpha_1\beta RK_{EA}(T_rT_c + T_gT_c + T_gT_r)]$$

$$q_2 = K_p[\alpha_1\beta RK_{EA}] + K_I[\alpha_1\beta RK_{EA}(T_c + T_r + T_g)]$$

$$q_1 = K_I[\alpha_1\beta RK_{EA}]$$

$$r_6 = (K_{P(DTC)}RT_{EA}T_cT_gT_r\alpha_2);$$

$$r_5 = K_{P(DTC)}R\alpha_2(T_{EA}T_cT_g + T_{EA}T_cT_r + T_{EA}T_gT_r + T_cT_gT_r) + K_{I(DTC)}R\alpha_2T_{EA}T_cT_gT_r;$$

$$r_4 = K_{P(DTC)}R\alpha_2(T_{EA}T_c + T_{EA}T_g + T_{EA}T_r + T_cT_g + T_cT_r + T_gT_r) + K_{I(DTC)}R\alpha_2(T_{EA}T_cT_g + T_{EA}T_cT_r + T_{EA}T_rT_g + T_cT_gT_r);$$

$$r_3 = K_{P(DTC)}R\alpha_2(T_{EA} + T_c + T_g + T_r) + K_{I(DTC)}R\alpha_2(T_{EA}T_c + T_{EA}T_g + T_{EA}T_r + T_cT_g + T_cT_r + T_gT_r);$$

$$r_2 = K_{P(DTC)}R\alpha_2 + K_{I(DTC)}R\alpha_2(T_{EA} + T_c + T_g + T_r);$$

$$r_1 = K_{I(DTC)}R\alpha_2.$$

Kaynaklar

- Babahajiani, P., Shafiee, Q. and Bevrani, H. (2018) Intelligent demand response contribution in frequency control of multi-area power systems. IEEE Transactions on Smart Grid 9(2), pp. 1282-1291.
- Falahati, S., Taher, S.A. and Shahidehpour, M.(2016) A new smart charging method for EVs for frequency control of smart grid. International Journal of Electrical Power & Energy Systems 83, pp. 458–469.
- Gündüz, H., Sönmez, Ş. and Ayasun, S. (2017) A comprehensive gain and phase margins based stability analysis of micro-grid frequency control system with constant communication time delays. IET Generation, Transmission and Distribution 11(3), pp. 719-729.
- Katípoğlu, D., Sönmez, Ş., and Ayasun, S. (2019). Stability delay margin computation of load frequency control system with demand response. Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM), pp. 473-478.
- Ko, K. and Sung, D.K. (2019) The Effect of cellular network-based communication delays in an EV aggregator's domain on frequency regulation service. IEEE Transactions on Smart Grid, 10 (1), pp. 65-73.
- Kundur, P. (1994) Power System Stability and Control. McGraw-Hill Inc., New York.
- Liu, H., Qi, J., Wang, J., Li, P., Li, C. and Wei, H. (2018) EV dispatch control for supplementary frequency regulation considering the expectation of EV owners. IEEE Transactions on Smart Grid 9(4), pp. 3763-3772.
- Luo, X., Xia, S. and Chan, K.W. (2014) A decentralized charging control strategy for plug-in electric vehicles to mitigate wind farm intermittency and enhance frequency regulation. Journal of Power Sources 248, pp. 604 – 614.
- Mu, Y., Wu, J., Ekanayake, J., Jenkins, N., Jia, H. (2013) Primary frequency response from electric vehicles in the Great Britain power system. IEEE Transactions on Smart Grid, 4(2), pp. 1142-1150.
- Naveed, A., Sönmez, Ş. and Ayasun, S. (2019) Identification of Stability Delay Margin for Load Frequency Control System with Electric Vehicles Aggregator using Rekasius Substitution. In: Proceedings of 2019 IEEE Milan PowerTech, Milan, Italy, pp. 1-6.
- Naveed, A., Sönmez, Ş. and Ayasun, S. (2020) Impact of electric vehicle aggregator with communication time delay on stability regions and stability delay margins in load frequency control system. Accepted for publication in Journal of Modern Power Systems and Clean Energy.
- Pourmousavi, S.A. and Nehrir, M.H.(2014) Introducing dynamic demand response in the LFC model. IEEE Transactions on Power Systems 29(4), pp. 1562-1572.
- Saadat, H. Power System Analysis. (1999) McGraw-Hill Inc., New York.
- Simulink, (2019) Simulation and model-based design. Natick: MathWorks.
- Sönmez, Ş. and Ayasun, S. (2018) "Gain and phase margins based delay-dependent stability analysis of single-area load frequency control system with constant communication time delay", Transactions of the Institute of Measurement and Control 40(5), pp. 1701-1710.
- Söylemez, M.T., Munro, N., and Baki, H. (2003) Fast calculation of stabilizing PID controllers. Automatica 39(1), pp. 121–127.
- Tan, N. (2005) Computation of stabilizing PI and PID controllers for processes with time delay. ISA Transaction 44(2), pp. 213-223.

- Tan, N., Kaya, İ., Celaleddin, Y. and Atherton, D.P. (2006) Computation of stabilizing PI and PID controllersusing the stability boundary locus. Energy Conversion and Management 47(18-19), pp. 3045-3058.
- Wang, J., Tse, N. and Gao, Z. (2011) Synthesis on-PI-based pitch controller of large wind turbine generator. Energy Conversion and Management 52(2), pp. 1288-1294.

Alfa–Bağımlı Gürültülü Ortamlarda Ağırlıklandırılmış Meridian Filtrelerin Diferansiyel Gelişim Algoritması İle Optimizasyonu

Hasan Zorlu, Simay Kaya
Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye
hzorlu@erciyes.edu.tr, simaykya@hotmail.com

Özet: İstenmeyen gürültü ve paraziti gidermek için filtreleme işlemi büyük öneme sahiptir. Doğrusal bir filtre ile filtreleme yapıldığında doğrusal olmayan dürtü gürültülü ortamlarda filtre verimi oldukça düşmektedir ancak doğrusal olmayan Meridian filtre ile bu ortamlarda verimli filtreleme yapılabilmektedir. Dürtü gürültülü ortamlarda doğrusal olmayan Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerin optimizasyonu için klasik algoritmalar olarak adlandırılan türev tabanlı algoritmalar literatürde sunulmuştur. Bu çalışmada, çeşitli pencere uzunluklarına sahip olan Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri, evrimsel bir algoritma olarak bilinen diferansiyel gelişim algoritması (DGA) ile optimize edilmiştir. Bu makalenin katkısı, doğrusal olmayan Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerin parametrelerinin optimizasyonunda evrimsel bir algoritma olan DGA'nın kullanılmasına dayanan yeni bir yöntem önermektir. Simülasyon sonuçlarına göre; DGA ile optimize edilmiş Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri, α-bağımlı gürültülü ortamları etkili bir şekilde bastırma yeteneğine sahiptir.
Anahtar Kelimeler: Optimizasyon, doğrusal olmayan filtreleme, Ağırlıklandırılmış Meridian filtre, diferansiyel gelişim algoritması, α-bağımlı gürültü.

Optimization of Weighted Meridian Filters by Differential Evolution Algorithm in α-Stable Noisy Environments

Hasan Zorlu, Simay Kaya
Department of Electric Electronic Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey
hzorlu@erciyes.edu.tr, simaykya@hotmail.com

Abstract: Filtering has great importance to remove unwanted noise and interference. When filtering with a linear filter is done, the filter efficiency decreases considerably in non-linear and impulses noise environments, but efficient filtering can be done with a nonlinear Meridian filter. Derivative-based algorithms, called classical algorithms, for the optimization of Weighted Meridian filters which are nonlinear filters in impulse noisy environments, are presented in the literature. In this study, Weighted Meridian filters with various window lengths have been optimized with a differential evolution algorithm (DGA) known as an evolutionary algorithm. The contribution of this paper is to propose a new method based on the use of DGA, an evolutionary algorithm, to optimize parameters of nonlinear Weighted Meridian filters. According to the simulation results; with DGA optimized Weighted Meridian filters are capable of effectively suppressing α-stable noisy environments.
Keywords: Optimization, nonlinear filtering, Weighted Meridian filter, differential evoluation algorithm, α-stable noise.

1.Giriş

Sinyal işleme problemlerinde en iyi çözümü elde etmenin klasik süreci, mevcut problem için belirli bir gürültü ve sinyal modeli oluşturmaktır. Bazı durumlarda, en iyi çözümde küçük sapmalar göz ardı edilebilmektedir. Radyo bağlantılarındaki atmosferik gürültü, iletişim kanallarında insan yapımı gürültü ve yayılmış spektrum

sinyalleri, su altı akustiğindeki gürültü gibi doğada birçok sinyal ve ses vardır. Doğadaki bu tür sinyaller dürtü şeklindedir. Gauss olmayan ortamlarla daha doğru bir şekilde tanımlanabilmektedir. Dürtü gürültülü ortamlar, veri kümelerinde sivri, düzensiz veya keskin biçim olarak tanınmaktadır. Literatürde, dürtü gürültü ve sinyal modeli olan α-bağımlı dağılımı ile ilgili sinyal işleme çalışmaları önemli düzeyde artmaktadır (Shinde and Gupta, 1974; Zorlu, 2017).

α-Bağımlı dağılım (SαS) sınıfı, aşağıdaki karakteristik işleve sahip dağılım ile karakterize edilebilir:

$$\phi(t) = exp(j\mu t - \gamma|t|^{\alpha}[1 + j\beta sign(t)w(t,\alpha)]), \quad (1)$$

Eğer $\alpha \neq 1$ ise w(t, α) $= tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)$ ve $\alpha = 1$ ise $(2/\pi)$ log $|t|$; burada α, 0 <α ≤ 2, $-\infty <$ α $<\infty$ aralığı ile sınırlı karakteristik üs olarak adlandırılır ve α dağılım kuyruklarının ağırlığını kontrol eder, μ gerçek değerli konum parametresidir. γ, dağılım parametresidir ve γ > 0, yoğunluğun konum parametresi etrafındaki dağılımını belirler. Ayrıca β, $-1 < \beta \leq 1$ aralığı ile sınırlı simetri parametresi olarak adlandırılır (β = 0 ise dağılım simetriktir) (Ma and Nikias, 1996). Gürültü, α = 1 iken Cauchy dağılımı ve α = 2 iken Gauss dağılımı olmaktadır. SαS'nin ilginç bir özelliği, Cauchy ve Gauss olanlar dışında genel kararlı yoğunluk ve dağılım fonksiyonları için kapalı form ifadelerinin olmamasıdır (Pander, 2004). Bir sinyalin istenen bileşenini herhangi birinden ayırmak veya zayıflatmak amacıyla sinyali işlemek gerekmektedir. Alınan sinyalden istenmeyen gürültü ve paraziti gidermek için filtreleme yapılmaktadır (Arce, 2005). Doğrusal sinyal işlemede kolay bir tasarıma sahip olan lineer filtreler, özellikle gürültü filtreleme olarak daha çok sinyal işleme alanında kullanılmaktadır ancak doğrusal yöntemler yüksek genlikli gürültü ile ciddi bozulmaya neden olabilirler (Arce, 2005; Zorlu, 2017). Doğrusal bir filtre ile filtreleme yapıldığı süreçte veri dizisinde beklenmedik değerler olduğunda filtre verimi düşmektedir ancak doğrusal olmayan sinyal işleme yöntemleriyle verimde önemli gelişmelerin elde edilebileceği görülmektedir (Arce, 2005). Dolayısıyla, Mean filtre, Median filtre, Myriad filtre, Meridian filtre ve birçok doğrusal olmayan filtreler literatürde sunulmaktadır (Kalluri, 1998). Ağırlıklandırılmış Mean, Ağırlıklandırılmış Myraid ve Ağırlıklandırılmış Median filtre aileleri, sırasıyla Gaussian, Cauchy ve Laplacian istatistiklerine göre maksimum olasılık konum tahmin edicisinden (ML) türetilmiştir. Burada Laplacian dağılımı için benzer bir istatistiksel ilişki mevcuttur, iki bağımsız Laplacian dağıtılmış rastgele değişken oranı olarak oluşturulan rastgele değişkenin dağılım işlevi türetilmiştir. Meridian dağılım elde edilen istatistiklerin aynı zamanda genelleştirilmiş Cauchy dağılım (GCD) üyesi olduğu gösterilmiştir. Meridian filtreleme, sağlam sinyal işleme için önerilmektedir. Meridian filtreleme daha sonra Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelemeye genişletilmektedir (Aysal, 2007). Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri, N uzunluğundaki bir gözlem penceresi için ağırlıklara (parametrelere) sahiptir. Bir adaptif filtre tasarlarken Ağırlıklandırılmış Meridian filtrenin parametre optimizasyonu önemli bir problemdir. Bu problemi çözümünde literatürde klasik algoritmalar olarak adlandırılan (Kalluri and Arce, 1999) tarafından geliştirilen türev tabanlı algoritmalar, en dik iniş yöntemine dayalı uyarlamalı algoritmalardır. Evrimsel ve türevsel serbest tabanlı algoritmalardan olan (Storn and Price,1997) tarafından geliştirilen diferansiyel gelişim algoritmasının (DGA), literatürdeki optimizasyon problemlerini çözmek için etkili bir yöntem olduğu doğrulanmıştır. Doğrudan arama yöntemleri, maliyet değeri bir bilgisayar simülasyonunda kolayca uygulanabilmektedir. DGA, türevlenemez, doğrusal olmayan ve çok modlu maliyet fonksiyonlarını idare etme yeteneğine sahiptir (Storn, 1999). ilk parametre değerlerinden bağımsız olarak çok modlu bir arama alanının gerçek global

minimumunu bulma, hızlı yakınsama gibi avantajları bulunmaktadır. Birkaç seçilmesi kolay kontrol parametresi gerektirmektedir (Karaboga, 2005). DGA, filtre optimizasyon çalışmalarında yol gösterici olan (Zorlu, 2017)' da kullanarak Ağırlıklandırılmış Myriad filtrelerinin parametre optimizasyonu için uygulanmıştır. Bu makalenin temel amacı, α-bağımlı gürültülü ortamlarda doğrusal olmayan Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin parametrelerini, algoritmadan bağımsız bir türevle tahmin etmek için DGA uygulanmasıdır. Literatürde evrimsel algoritma ile ilk kez bir Ağırlıklandırılmış Meridian filtrenin parametreleri optimize edilmiştir. Farklı parametre uzunluğuna sahip çeşitli Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri bu algoritma kullanılarak optimize edilmiştir. Simülasyon sonuçları DGA'nın sinyallerdeki α-bağımlı gürültüyü etkili bir şekilde bastırdığını göstermektedir.

2.Ağırlıklandırılmış Meridian Filtre

Doğrusal olmayan Meridian filtreleme, doğrusal olmayan sinyal işlemede başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Meridian filtrenin giriş parametresi;

$x_i|_{i=1}^{N} = x_1, x_2, ..., x_N$

N tane bağımsız giriş vektörü ve sabit bir pozitif ayarlanabilir δ değeri (doğrusallık faktörü) verildiğinde, çalışan Meridian filtre yapısı;

$\hat{\beta}$= argmin$[\sum_{i=1}^{N} log\{\delta + |x_i - \beta|\}]$ = median$\{x_i|_{i=1}^{N}\}$
(2)

Şeklinde bir amaç fonksiyonuna sahiptir. Meridian tahmincisi çıktısı, en küçük $\hat{\beta}$ fonksiyon değerini veren girdi değeridir. Global minimumun yerel minimumlarından birinde, yani girdi örneklerinden birinde gerçekleşmesi gerekmektedir.

Meridian filtreleme Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelemeye genişletilmektedir. Meridian filtrenin giriş parametrelerine negatif olmayan ağırlıklar atanarak ağırlıklı Meridian filtre oluşturulmaktadır. Girdi örneklerinin modellenmesinde farklı ölçek faktörleri atayarak, farklı ağırlıklara yol açarak, bunların değişen güvenilirlikleri veya zamansal konumları etkin bir şekilde açıklanabilmektedir.

Ağırlıklandırılmış Meridian filtrenin giriş parametresi; $x_i|_{i=1}^{N} = x_1, x_2, ..., x_N$, Ağırlık parametresi; $h_i|_{i=1}^{N} = h_1, h_2, ..., h_N$ şeklinde verilmektedir. Ağırlıklandırılmış Meridian filtre yapısı;

$\hat{\beta}$= argmin$[\sum_{i=1}^{N} log\{\delta + h_i|x_i - \beta|\}]$ = meridian$\{h_i \bullet x_i|_{i=1}^{N}; \delta\}$ (3)

şeklindedir. Burada •, minimizasyon probleminde ağırlıklandırma işlemini belirtir (Aysal, 2007). Adaptif filtre algoritmalarının amacı Meridian filtresini filtre çıkış sinyali ile istenen sinyal arasındaki hata sinyalinin mutlak değerini en aza indiren filtre parametrelerine h (ağırlıklar) uyarlamaktır (Stork, 2010). Adaptif algoritmalar literatürdeki Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin optimizasyonu için (Kalluri and Arce, 1998) tarafından eşitlik (4)'teki gibi ifade edilmektedir.

h_i(n+1)= $h_i(n) - \mu sgn[e(n)] \left\{ \frac{y - x_i}{(1 + \frac{h_i}{K^2}(y - x_i)^2)^2} \right\} (n)$ (4)

En dik iniş metodu (sleepest descent) ile ağırlıkları her seferinde anlık olarak güncelleyerek ortalama en küçük karesel hata (MSE) en aza indirmeye çalışılır. Burada x filtrenin giriş sinyali, y filtre çıkış sinyali, μ adım boyutu, e istenen giriş ve filtre

çıkışı arasındaki hata, ve K doğrusallık faktörünü ifade etmektedir (Kalluri and Arce, 1999). Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri ve algoritmaları literatürde (Stork, 2010) tarafından kullanılarak dürtü gürültüsüyle bozulmuş sinüs sinyalini bilgisayar simülasyonu aracılığıyla gürültü minimize edilmiştir.

3.Diferansiyel Gelişim Algoritması

Diferansiyel gelişim algoritmasının (DGA), literatürde optimizasyon problemlerini çözmek için etkili bir yöntem olduğu doğrulanmıştır (Storn, 1999). Temel olarak, DGA'nın popülasyon boyutu (NP), iterasyon sayısı (GN), kombinasyon faktörü (CF), ölçekleme faktörü (F), üst ve alt sınırlar (ULB), geçiş hızı (C) olmak üzere altı önemli parametreye sahiptir. Algoritmanın temel basamakları aşağıdaki gibidir.

Başlatma

Değerlendirme

TEKRAR ET

Mutasyon

Yeniden birleştirme

Değerlendirme

Seçimi

KADAR (Sonlandırma koşulu evet ise bitirilir hayır ise mutasyona geri dönülür)

Görüldüğü gibi, mutasyon, yeniden birleştirme ve seçim algoritmanın önemli operatörleridir (Ozer and Zorlu ,2011; Zorlu, 2017). Diferansiyel gelişim algoritması (DGA)'nın en belirgin özelliği, vektörlere ağırlıklı, rastgele vektör diferansiyelleri ekleyerek mutasyona uğratmasıdır (Cheng and Hwang, 2001).

3.1.Mutasyon

Her $x_{i,G}$ hedef vektörü için, rastgele seçilen ve birbirinden farklı olması gereken i, r_1 , r_2, $r_3 \in$ {1, 2, ..., NP} tarafından bir mutant vektör üretilmektedir.

$$v_{i,G+1} = x_{i,G} + CF.\left(x_{r1,G} - x_{i,G}\right) + SF(x_{r2,G} - x_{r3,G}) \quad (5)$$

Eşitlik (5)' te, CF kombinasyon faktörüdür, NP popülasyon sayısıdır, SF ölçeklendirme faktörüdür ve G iterasyon sayısıdır (Karaboga and Okdem, 2004; Zorlu, 2017). Sonraki nesil G+1 için, mutasyon şemasına göre yeni vektörler $v_{i,G+1}$ üretilmektedir. r_1 ve r_2 tam sayıları [0,NP-1] üzerinden rastgele seçilmektedir. Belirli koşullar altında indeks rastgele bir sayı r_3 ile değiştirilmektedir. $\left(x_{r1,G} - x_{i,G}\right)$ diferansiyel varyasyonunun amplifikasyonunu kontrol eden gerçek bir sabit faktördür ve genellikle [0.1, 1] aralığından alınmaktadır (Karaboğa, 2004; Storn, 1999).

3.2.Çaprazlama

Bir deneme vektörü $u_{ji,G+1}$ oluşturmak için, ana vektör mutasyona uğramış vektörle karıştırılmaktadır.

$$u_{ji,G+1} = \begin{cases} v_{ji,G+1} & rnd_j \leq CR \; ya \; da \; j = rn_i \\ x_{ji,G} & rnd_j > CR \; ve \; j \neq rn_i \end{cases} \quad (6)$$

Burada j = 1,2,…, D; rj ∈ [0,1] rastgele sayıdır; CR geçiş oranıdır, bir parametrenin ne zaman değiştirilmesi gerektiğini belirlemektedir ve rn_i ∈ (1,2,…, D) rastgele seçilen indekstir, D parametre sayısıdır (Cheng and Hwang, 2001; Zorlu, 2017).

3.3.Seçim

Seçim, daha iyi yavrular üretme sürecidir (Cheng and Hwang, 2001).

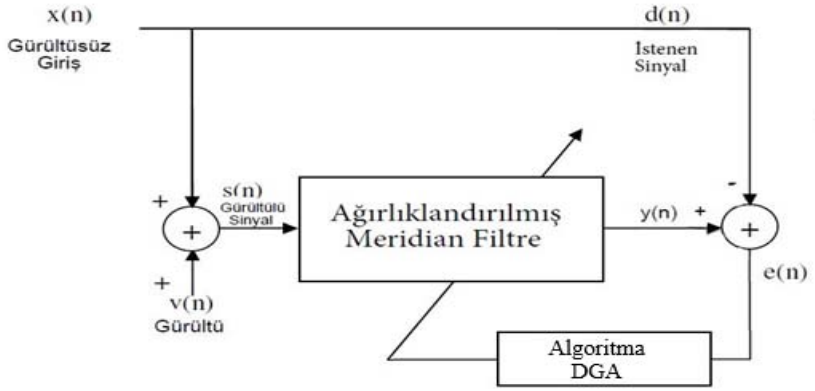
$$x_{ji,G+1} = \begin{cases} u_{i,G+1} & f(u_{i,G+1}) \leq x_{i,G} \\ x_{i,G} & aksi \; taktirde \end{cases} \quad (7)$$

Hedef vektör $x_{i,G}$, deneme vektörü $u_{i,G+1}$ ile karşılaştırılmaktadır ve eşitlik (7) değerinde en düşük işleve sahip olan sonraki nesle kabul edilmektedir (Zorlu, 2017).

4.Simülasyon Çalışmaları

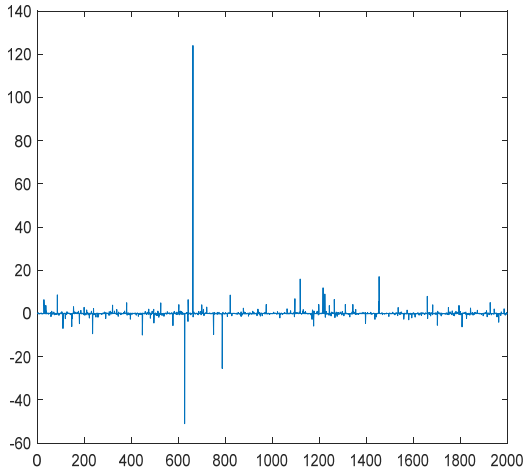
Simülasyonlarda, Adaptif Ağırlıklandırılmış Meridian filtresinin DGA ile eğitim optimizasyonu Şekil 1'de verilmiştir. Bu şekilde x(n) gürültüsüz giriş sinyali, v(n) α-bağımlı gürültü sinyali; s(n) ise gürültü sinyali v(n) 'in gürültüsüz giriş sinyali olan x(n)' e eklenmesiyle elde edilen gürültülü sinyaldir; d (n) ve x (n) sinyalleri aynı sinyallerdir, y(n) Adaptif Ağırlıklandırılmış Meridian filtresinin çıkış sinyalidir ve e(n) eşitlik (8)'de ifade edilen, d(n) ve y(n)'in arasındaki farktan elde edilen hata sinyalidir.

e(n) = y(n)-d(n) (8)

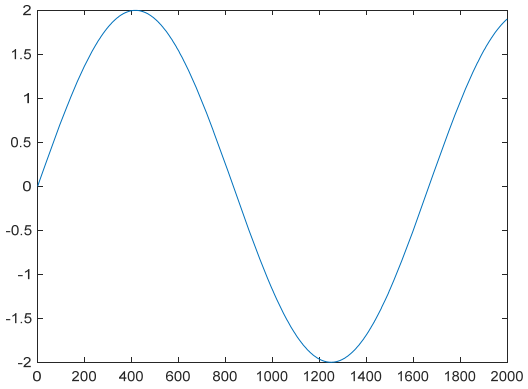


Şekil 1. Adaptif optimizasyon için Ağırlıklandırılmış Meridian filtresinin eğitim sistemi

Bu simülasyon çalışmasında gürültüsüz giriş sinyali $x(n) = 2sin(2\pi n/1666)$, n = 0,1,……,L-1 şeklindedir. x (n) sinyalinin veri uzunluğu L = 2000 olarak alınmıştır. Şekil 2'de gürültü sinyali, Şekil 3'te istenen sinyal verilmiştir.



Şekil 2. v(n) gürültü sinyali



Şekil 3. d(n) istenen sinyal

Optimizasyon sürecinde, Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin parametreleri, bir maliyet fonksiyonu yardımıyla, d(n) istenen sinyal ve y(n) Ağırlıklandırılmış Meridian filtre çıktısı arasındaki hata değeri minimize edilir. Bu tasarımda maliyet fonksiyonu J(h) 'nin min J(h) olarak gösterilen bir optimizasyon problemi olarak değerlendirilebilir, $h = [h_1, h_2, ..., h_N]$, eşitlik (2)'deki denklemde Ağırlıklandırılmış Meridian filtresinin katsayı vektörüdür. Bu çalışmada ortalama en küçük karesel hata (MSE) maliyet fonksiyonu, kullanılmıştır. Eşitlik (9)'da ifade edilen MSE maliyet fonksiyonudur.

$$J_{MsE}(\mathrm{h}) = e(n)^2 = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}(d(n) - y(n))^2 \qquad (9)$$

Burada d(n) istenen sinyal, y(n) ise filtrenin gerçek çıkışıdır ve N, maliyet fonksiyonunun hesaplanması için kullanılan örnek sayısıdır. Optimizasyon işlemlerinde α = 1 ve ve γ = 0.1 olan α-kararlı gürültü sinyalleri ve farklı uzunluklara sahip çeşitli Ağırlıklandırılmış Meridian filtresi kullanılmıştır. Bu işlemlerin detayları aşağıdaki örnekte verilmiştir.

Filtrelemenin en önemli kısımlarından biri filtre pencere uzunluğunun elde edilmesidir. Filtre pencere uzunluğu kısa ise filtrenin performansı azalır ve matematiksel işlemler az olur ancak bu uzunluk uzun olursa filtrenin performansı artar ve matematiksel

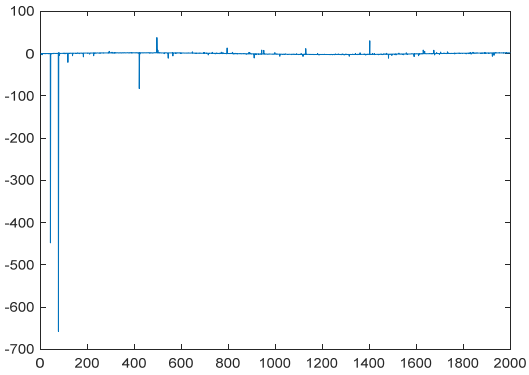
işlemler de artar. Çeşitli uzunluklarda Ağırlıklandırılmış Meridian filtresinin optimizasyonu için önerilen bu örnek, bahsedilen ortam olarak kabul edilir. Bu örnekte, sırasıyla pencere uzunluğu N = 5, 7, 9, 11 olan 4 farklı Ağırlıklandırılmış Meridian filtresi, giriş sinyalinden α = 1 ve γ = 0.1 olan α-kararlı gürültü sinyalini ortadan kaldırmak için kullanılır. Simülasyonda kullanılan gürültülü giriş sinyali s(n)'dir. Örnekte DGA'nın kontrol parametreleri, geçiş oranı (CR): 0,9, ölçekleme faktörü (SF): 0,8, kombinasyon faktörü (CF): 0,8 ve iterasyon sayısı (G): 150 olarak alınmıştır. Popülasyon büyüklüğü Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin pencere uzunluğuna bağlı olarak (10xN) formülü ile seçilmiştir popülasyon boyutu, N = 5 olan Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri için popülasyon büyüklüğü 50, N=7 iken popülasyon büyüklüğü 70, N=9 iken popülasyon büyüklüğü 90, N=11 iken popülasyon büyüklüğü 110'dur. Eğitim simülasyonlarından elde edilen farklı uzunluktaki Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin ortalama en küçük karesel hata (MSE) maliyet fonksiyonu sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Farklı uzunluklarda Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin parametre değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Algoritma ile optimize edilmiş Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu örnekte, Ağırlıklandırılmış Meridian, Tablo 2'deki DGA algoritması için Ağırlıklandırılmış Meridian filtrenin farklı parametre değerleri tahmin edilmiştir. DGA ile Ağırlıklandırılmış Meridian filtrenin parametre değerleri başarılı bir şekilde optimize edilmiştir.

Tablo 1. Ortalama en küçük karesel hata (MSE) maliyet fonksiyonu sonuçları

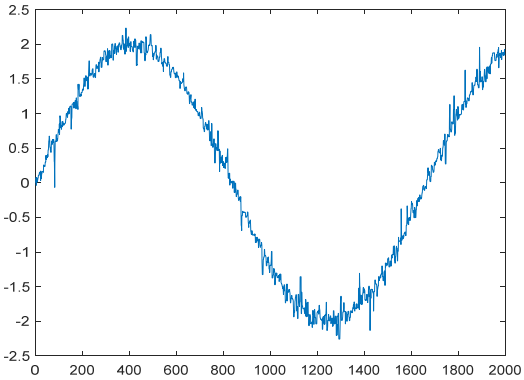
Algoritma	İterasyon Sayısı	Filtre uzunluğu(N)	MSE
DGA	150	5	0.0095
DGA	150	7	0.0095
DGA	150	9	0.0096
DGA	150	11	0.0097

Tablo 2. Farklı uzunluktaki Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin parametre değerleri

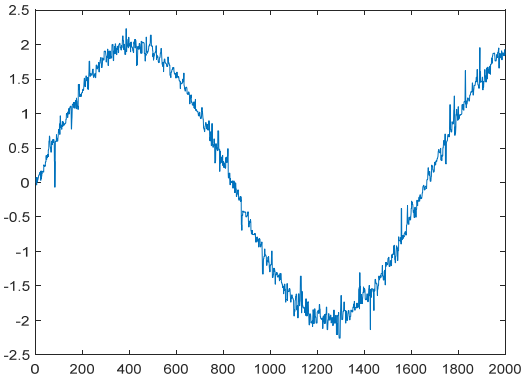
Algoritma	Filtre uzunluğu (N)	Ağırlıklandırılmış Meridian Filtrelerin Parametre Değerleri (h)
DGA	5	$h_1 = 1.8166$; $h_2 = 2.0938$; $h_3 = 1.5615$; $h_4 = 1.6108$; $h_5 = 1.4689$
DGA	7	$h_1 = 1.7765$; $h_2 = 2.0140$; $h_3 = 1.5336$; $h_4 = 1.5975$; $h_5 = 1.3873$; $h_6 = -2.7440$; $h_7 = 2.8617$
DGA	9	$h_1 = 1.8195$; $h_2 = 1.9867$; $h_3 = 1.4930$; $h_4 = 1.6390$; $h_5 = 1.4549$; $h_6 = 32.6816$; $h_7 = 15.8804$; $h_8 = 21.7699$; $h_9 = -57.0733$
DGA	11	$h_1 = 1.7698$; $h_2 = 2.0074$; $h_3 = 1.5283$; $h_4 = 1.5926$; $h_5 = 1.3843$; $h_6 = -83.6824$ $h_7 = -95.5759$; $h_8 = -5.0577$; $h_9 = 12.3349$; $h_{10} = -36.6083$; $h_{11} = 9.0512$


100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000

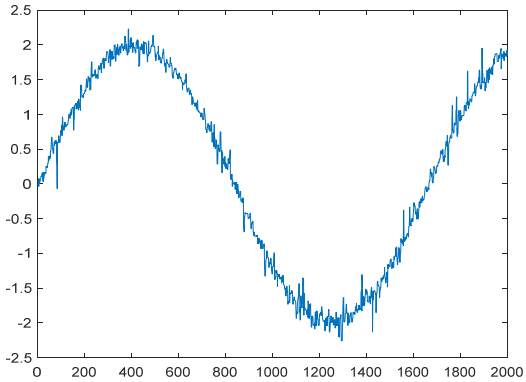
(a)


2.5
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
-2
-2.5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000

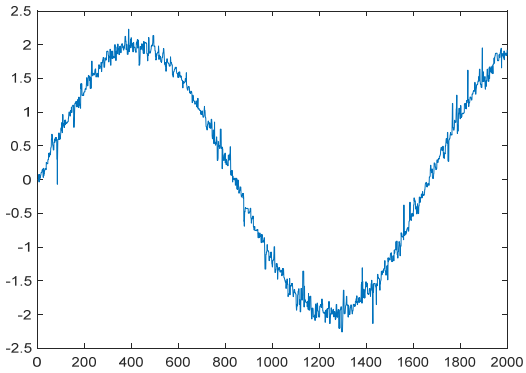
(b)


2.5
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
-2
-2.5
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000

(c)



(d)



(e)

Şekil 4.(a) Ağırlıklandırılmış Meridian filtresinin test edilmesi için α = 1 ve γ = 0.1 olan gürültülü giriş sinyali s(n). Sırası ile DGA tarafından optimize edilmiş (b), (c), (d), (e), N = 5, 7, 9, 11 uzunluklu Ağırlıklandırılmış Meridian filtre çıkışları

5.Sonuçlar

Bu çalışmada, diferansiyel gelişim algoritması kullanarak ilk kez Ağırlıklandırılmış Meridian filtrelerinin parametre optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda, farklı uzunluklara sahip Ağırlıklandırılmış Meridian filtreleri, α-kararlı gürültüleri ortadan kaldırmak için bu algoritma ile optimize edilmiştir. Ortalama en küçük karesel hata (MSE) değerleri filtre uzunluklarına göre değişiklik göstermiştir, filtre uzunluğu arttıkça hata değeri artmıştır.

Kaynaklar

- Arce, G. R., 2005. Nonlinear Signal Processing; A Statistical Approach, Wiley Publishers. USA, 445, pp. 148-149.
- Aysal, T. C. and Barner, K. E. 2006. Meridian Filtering for Robust Signal Processing, IEEE Transactions on Signal Processing,submittedfor publication, vol. 55, no. 8, 3949-3961.
- Cheng, S. L. and Hwang, C. 2001. Optimal Approximation of Linear Systems by a Differential Evolution Algorithm. IEEE Trans Syst Man and Cybernet—Part A Syst Humans, vol. 31, no. 6, pp. 698-707.

- Kalluri, S. and Arce, G. R., 1999. A general class of noonlineer adaptive filtering algorithms. IEEE Trans. on Signal Processing, 47, pp. 2262-2272.
- Kalluri, S. and Arce, G. R., 1998. Adaptive weighted myriad filter algorithms for robust signal processing in α-stable noise environments. IEEE Transactıons On Signal Processıng, 46, pp. 322-334.
- Karaboga, N. 2005. Digital IIR Filter Design Using Differential Evolution Algorithm. EURASIP Journal on Applied Signal Processing, 8, pp.1269-1276.
- Karaboğa, D. 2004. Yapay Zekâ ve Optimizasyon Algoritmaları (1.bs.), Ankara, s. 246.
- Karaboga, D. and Okdem, S. 2004. A simple and global optimization algorithm for engineering problems: differential evolution algorithm. Turk J Elec Eng & Comp. 12, pp. 53-60.
- Ma, X. and Nikias, C.L. 1996. Joint estimation of time delay and frequency delay in impulsive noise using fractional lower order statistics. IEEE Transactions on Signal Processing, 44, pp. 2669-2687.
- Ozer, S. and Zorlu, H. 2011. Identification of bilinear systems using differential evolution algorithm. Sadhana-Acad P Eng. 36, pp. 281-292.
- Pander, T. 2004. Application of weighted myriad fılters to suppress impulsive noise in biomedical signals, Task Quarterly, 8 (2), pp. 199–216
- Stork, M. 2010. Adaptive weighted meridian nonlinear filter used for filtering of signal with impulsive noise ,Proceddings of the International Conferance on Circuits,System,Signals, No.:FT-TA 3/058J, pp. 359-364.
- Storn, R. 1999. System design by constraint adaptation and differential evolution. IEEE Trans Evolut Comput.3: pp. 5–9.
- Storn, R. and Price, K. 1997. Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. J Global Optim. 11, pp. 41–59.
- Shinde, M.P. and Gupta, S.N. 1974. Signal detection in the presence of atmospheric noise in tropics. IEEE Trans. Commun. 22, pp. 1055–1063.
- Zorlu, H. 2017. Optimization of weighted myriad filters with differential evolution algorithm, Aeu-International Journal Of Electronics And Communications, 77, pp.1-9.

Effects of Antenna Array on Throughput in 5G NR PDSCH

Ural Mutlu[1], Yasin Kabalcı[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Bor Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü
[2]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü
[1]umutlu@ohu.edu.tr, [2]yasinkabalci@ohu.edu.tr

Abstract: In order to increase spectrum efficiency and reduce the transmitter power, Multiple-Input Multiple-Output (MIMO) algorithms have been developed and successfully implemented in wireless communications. One of the key aspects of Fifth Generation New Radio (5G NR) is massive MIMO, where elements of an antenna array will be dynamically allocated to users. Therefore, the objective of this study is to examine the effects of MIMO on the throughput in 5G NR Physical Shared Downlink Channel (PDSCH). The study first simulates and observes how the required transmitter power is reduced with the use of multiple antennas both in the receiver and in the transmitter. Single-Input Multiple-Output (SIMO), Multiple-Input Single-Output (MISO) and MIMO cases are considered separately. Then, PDSCH with multiple layers is simulated in order to observe how spectrum efficiency is improved through spatial multiplexing gains. The results show both increase in spectrum efficiency and reduced transmitter power are achieved with the use of antenna arrays.
Keywords: 5G NR, MIMO, PDSCH, Spatial diversity, Spatial multiplexing

1. Introduction

The deployment of Antenna Arrays to mobile communications has gained considerable attention in the last two decades, mainly due to the development in the Multiple-Input Multiple-Output (MIMO) processing algorithms and in the improvements in the computing capabilities of the mobile devices. The term MIMO encompasses all the techniques and the signal processing methods involved in the successfully transmission of modulated signals through an array of multiple transmit and receive antennas. MIMO improves the system performance by providing spatial diversity and spatial multiplexing.

Spatial diversity implies the transmission of a data symbol through multiple signal paths separated in space by multiple transmit-receive antenna elements. To improve communication performance, the signals that are transmitted over these multiple path need to be coherently combined at both the transmitter and the receiver. The coherent combination is carried out by multiplying the signals of the antenna array elements with complex precoding and combining matrices at the transmitter and the receiver respectively. The coherent combination leads to the spatial processing gains of array gain and diversity gain (Tse, 2005; Zaidi, 2018). Array gain is defined as the increase in the average Signal to Noise Ratio (SNR) obtained by combining multiple antenna signals to the SNR of a Single-Input-Single-Output (SISO) transmission. Diversity gain is the degree of increased reliability due to the use of independently fading paths, which is also defined as diversity order. Diversity order reduces the effects of fading by combining communication paths that suffer different fading.

Spatial multiplexing, on the other hand, is the method of transmitting multiple data streams over the same multiple paths to achieve higher data rate. Spatial multiplexing leads to multiplexing gain, which is defined as the increase in data rate as a result of transmitting multiple data streams over the same frequency and over the same

antenna array elements. Multiplexing gain is particularly desirable in high SNR situations where the achievable data rate is bandwidth limited rather than power limited and splitting the available SNR into multiple weaker streams becomes more efficient (Zaidi, 2018).

Improved reliability, increased spectral efficiency, and reduced transmitter power are some of the main key performance indicators of Fifth Generation New Radio (5G NR), which are addressed by antenna arrays and MIMO techniques. The implementation of MIMO in 5G NR will be facilitated by the employment of massive MIMO, which is defined as a very large antenna array of size 64 and upwards at the Base Stations (gNB). The transition from small scale MIMO in Long Term Evolution (LTE) to massive MIMO will be the defining characteristic of 5G NR. Therefore, there is a large body of ongoing research on MIMO techniques in 5G NR (Telatar, 1999; Kabalci, 2021; Zaidi, 2018).

The aim of this study is to investigate the effects of MIMO on the throughput in 5G NR Physical Shared Downlink Channel (PDSCH). The study first simulates spatial diversity with the aim of observing array gain and the effects of diversity order on reliability. PDSCH with Tapped Delay Line (TDL) channel model is simulated for MISO, SIMO, and MIMO separately. Then, throughput analyses are run for multi-layer transmissions. The effects of multiplexing gain is simulated in order to observe how spectrum efficiency is improved through spatial multiplexing gains.

The rest of the paper is organized as follows; section 2 introduces how coherent precoding and combining is achieved with Singular Value Decomposition (SVD), which is also used in spatial multiplexing of layers in 5G NR. The second part of section 2 explains the PDSCH mapping procedures. Section 3 first describes the notion of throughput and how it is used to observe performance. Then the section gives details about simulation set-ups and displays the results as throughput vs SNR plots. Section 4 is the conclusion section, where the performance benefits of antenna arrays are highlighted.

2. MIMO and 5G NR

In this section, first, obtaining precoding and combing vectors from the SVD of the channel coefficients matrix is introduced and then their implementation in 5G NR is explained.

2.1. Precoding and Combining

In MIMO transmissions, there are $N_r \times N_t$ number of channels between the transmitter and the receiver, where N_r is the number of receive antennas and N_t is the number of transmit antennas. To ensure improvements through this diversity, the signals should combine in a constructive way both at the transmitter and at the receiver. The coherent combination at the transmitter is achieved with the use of precoding matrix and at the receiver it is achieved with the combining matrix. Fig. 1 shows the reference model used in this study, where multiple antennas as well the channel coefficients matrix, H, are shown.

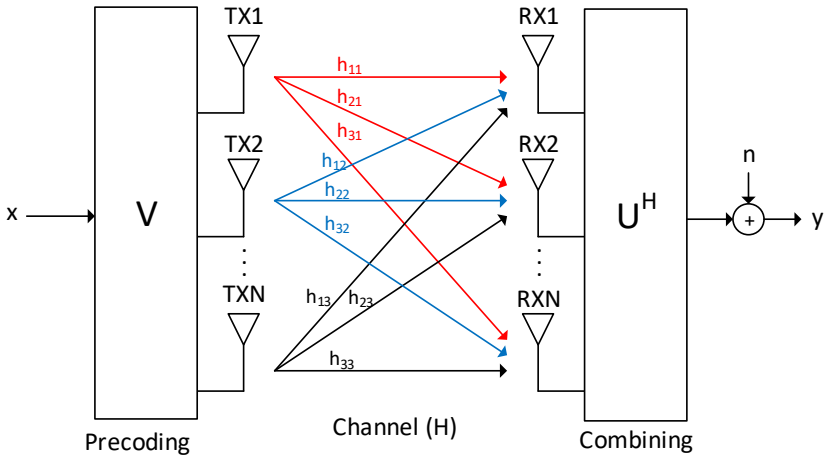


Figure 1: Reference Model for MIMO transmission

The precoding and combining vectors that optimally maximize SNR at the receiver output are obtained through the SVD (Paulraj, 2008). In addition, SVD provides the diagonalization that is required for spatial multiplexing. To obtain a SVD knowledge of the channel coefficients matrix is assumed both at the transmitter and at the receiver. The SVD decomposes the channel coefficients matrix H as:

$$H = UDV^H \tag{1}$$

Where $D = diag(s_1, s_2, \ldots, s_i)$ is a diagonal matrix of dimensions $N_r \times N_t$ and contains the singular values in order from the maximum to the minimum, $s_1 > s_2 > \ldots > s_i$. U and V are unitary matrixes of size $N_r \times N_r$ and $N_t \times N_t$ respectively. In other words, $UU^H = I$ and $VV^H = I$. In MIMO, the V matrix is used as the precoding matrix and the U^H matrix is the combining matrix.

Referring to the reference model in Fig. 1, where x and y represent complex values of the modulated symbols to be transmitted and the received signal respectively, the received signal after the channel coefficients are taken into account becomes:

$$y = Hx + n \tag{2}$$

Applying the precoding and the combing matrices to Eq. 2 and simplifying it, the received signal becomes:

$$y = U^H(UDV^HVx + n) \tag{3}$$

$$y = Dx + U^Hn \tag{4}$$

Although, Eq. 4 shows how diagonalization is carried out with matrices, it is in fact the vectors of the matrices that are used to precode and combine the streams. In other words, the vectors of the V matrix become the precoding vectors, while the vectors of the U^H matrix are the corresponding combining vectors. V and U can be represented as $[\mathbf{v_1}, \mathbf{v_2}, \ldots, \mathbf{v_t}]$ and $[\mathbf{u_1}, \mathbf{u_2}, \ldots, \mathbf{u_r}]$, where $\mathbf{v_i}$ and $\mathbf{u_i}$ vectors are also orthonormal. It should be noted that vector parameters are shown with bold and small letters. Rewriting Eq. 3 and 4, the received signal is:

$$y_i = \mathbf{u_i^H}(UDV^H\mathbf{v}_i x + n) \tag{5}$$

$$y_i = s_i x_i + \mathbf{u}_i^H n \tag{6}$$

In Eq. 6, x_i and y_i are the sent and the received signals for the i^{th} stream. The equation shows that the received signal is the transmitted signal weighted by the singular value for the given stream. The $\mathbf{u}_i^H$ multiplier of the noise term is normalised and can be ignored. When transmitting a single layer, only the first singular value is used and the whole MIMO architecture can be thought of as a single virtual SISO channel weighted by the dominant singular value:

$$y = s_1 x + n \tag{7}$$

On the other hand, to achieve spatial multiplexing, multiple streams are transmitted in parallel over multiple virtual SISO channels and each transmission can be represented with Eq. 6. In spatial multiplexing, the singular values are taken in order starting from the largest. Fig. 2 shows the symbolic representation of the multi-layer MIMO architecture as virtual SISO channels.

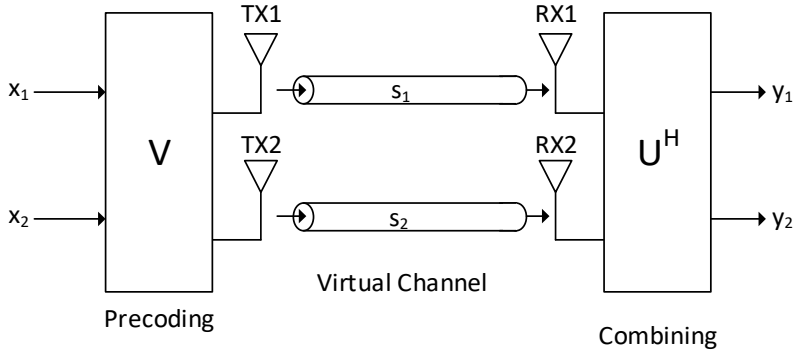


Figure 2: MIMO deduced to multiple virtual SISO channels for spatial multiplexing

2.2. MIMO Processing in 5G NR PDSCH

The steps involved in the processing of the transport blocks received from the Medium Access Control (MAC) Layer in PDSCH are shown in Fig. 3 (38.212, 2018; 38.211, 2018). Channel Coding and Modulation procedures are applied to all the transport blocks. Layer Mapping and Precoding are MIMO specific algorithms and are only used in the presence of multiple antenna ports. Finally, all antenna ports are OFDM modulated separately.

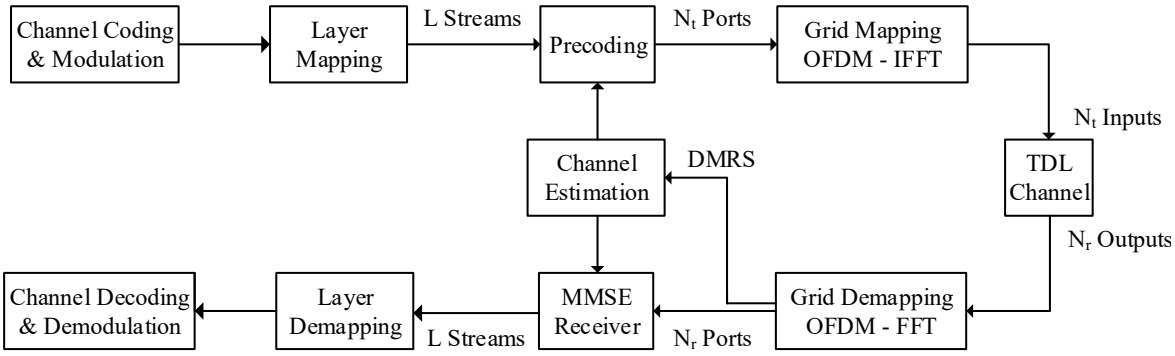


Figure 3: 5G NR PDSCH MIMO processing block diagram

2.2.1. Layer Mapping

Layer Mapping is the process of splitting the modulated complex symbols into multiple streams and mapping each complex symbols to a stream. In 5G NR terminology, the term layers is used instead of the term stream. The process of Layer Mapping is a serial to parallel conversion. Layer mapping power allocation in the gNB is transparent to the UE and is implementation specific. Although, the literature suggests that water-filling algorithm is the optimum power allocation method for multi-layer transmissions (Tse, 2005), the current study employs uniform power allocation method, where all the layers are assigned equal power. To achieve unit power and uniform allocation, each layer is multiplied by $1/\sqrt{L}$, where L is the number of layers.

2.2.2. Precoding

The precoding stage maps modulated complex valued symbols onto antenna ports, according to a precoding vector. If multiple layers are present, a precoding vector is applied separately for each layer and the precoding results for the layers are summed for each antenna element (38.214, 2018). In 5G NR, the precoding must be also applied to the Demodulation Reference Signal (DMRS), so that any precoding algorithm is transparent to the User Equipment (UE) (38.300, 2020). The application of the precoding matrix to the DMRS hides the precoding matrix within the channel estimate.

2.2.3. Channel Estimation

Channel estimation in the UE is carried out by the DMRS, which is a set of signal sequences. 5G NR specifications defines various aspects of the DMRS, such as its allocation, mapping type, position in the resource grid, length, scheduling, etc. To obtain the channel estimate matrix, channel coefficients for each transmit-receive antenna pair have to be estimated. To obtain the coefficients, the transmitter assigns a unique DMRS sequence(s) at a unique PDSCH OFDM grid position(s) for each antenna port. The output of the channel estimation is the precoded channel coefficient matrix.

2.2.4. Minimum Mean Square Error (MMSE) Receiver

The multiplication of the received signal with the combining vector is a form of a Matched Filter receiver. However, the receiver used in the current study is an MMSE receiver. MMSE receiver is designed to reduce the effects of noise enhancement and Inter-Stream-Interference (ISI) inherent in Matched Filter and Zero Forcing receivers

(Brown, 2012). MMSE receiver weights for k layers are calculated with the following equation:

$$W_{MMSE} = \left(H^H H + \frac{\sigma^2}{P} I_k \right)^{-1} H^H \quad (8)$$

Where, σ^2 is the noise variance, I_k is a identity matrix. When the MMSE receiver is used for a single layer transmission, where $k=1$, the weights matrix is applied to both the received signal and the noise, as in Eq. 5 and its effect is the same as a matched filter. However, in multi-layer communications it adds a denominator to the noise term to prevent it from getting larger.

3. Simulation Set Up and Results

In this section, first, a single layer PDSCH is simulated for various transmit and receive antenna configurations such as Multiple-Input Single-Output (MISO), Single-Input Multiple-Output (SIMO), and MIMO. Then, PDSCH with multiple layers for MIMO is simulated and the throughput gains are observed. All the simulations are run according to the MIMO algorithms described in section 2 and with the parameters given in Table 1. The channel model employed is the TDL channel model, which defines the multipath fading channel as a number of flat fading generators or taps. In the model, each tap is an independent flat fading Rayleigh channel with a specific weight and delay profile (38.900, 2018).

Table 1: Simulation Parameters

Simulation Parameters	
Numerology	0
Subcarrier Spacing	15kHz
Number of RBs	25
Sample Rate	30,720,000
Modulation	16QAM
LDPC Code Rate	490/1024
Channel Estimation	Perfect - TDD
Channel Model	TDL-C
Delay Spread	100ns (Nominal DS)

The effects of the antenna array on the performance are evaluated in terms of throughput vs SNR. The throughput is calculated as the number of bits in correctly decoded transport blocks divided by time duration of the simulation. This definition implies that throughput is directly related to Block Error Rate (BLER) and could be reinterpreted as the difference between the total number of bits transmitted and the number of bits times the probability of BLER for the given SNR. From the definition, the following equation for throughput can be derived:

$$Throughput = Data\ Rate \times (1 - BLER) \quad (9)$$

Because, throughput is a function of BLER, which in turn is a function of SNR, the overall effect of MIMO on throughput should follow the improvements in SNR, which was defined as array gain in section 1.

3.1. Throughput Results for MISO

A MISO transmission scheme using the parameters in Table 1 was set up and run for antenna configurations of 2x1, 4x1, and 8x1. The simulation results are plotted as throughput vs SNR with SISO results also shown on the same graph for comparison reasons. The results are given in Fig. 4.

Data Rate in Eq. 9 is calculated according to (38.306, 2018) and is 7.424Mbps for the parameters given in Table 1. To compare and assess the results, the SNR value for which the maximum throughput is reached can be taken as a reference value. The SNR at the maximum throughput is the SNR at which the BLER is 0 and implies the improvements in SNR. The improvements in SNR for different transmission schemes should be close to the theoretical array gains, which is given with the number of transmit and receive antennas for MISO and SIMO (Paulraj, 2008).

The throughput improvements for 2x1, 4x1, and 8x1 MISO transmission compared to SISO transmission are approximately 5dB, 10dB, and 15dB. Doubling the N_t indicates array gain of 3dB but the simulation results show gains of 5dB for doubling the number of transmit antennas. MISO throughput results show that the SNR improvements are higher than the expected array gains.

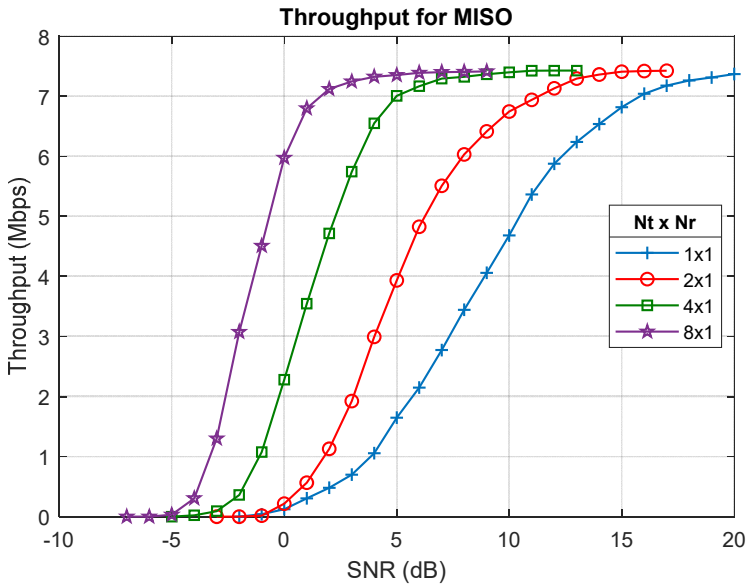


Figure 4: Throughput Results for MISO

Besides the SNR gains, it should be pointed out that the slopes of the throughput graphs get steeper with the number of transmit antennas. The steep graph for throughput also indicates that the BLER falls very quickly around the given SNR. Steep BER graphs are an indication of higher diversity gains (Paulraj, 2008; Tse, 2005). Diversity gains are expected because as the number of transmit antennas goes up, so does the diversity order or the number of independent transmission paths. Diversity gains improve reliability as the number of rejected bits or blocks reduces very quickly around the average SNR (Zaidi, 2018).

3.2. Throughput Results for SIMO

Similar to MISO, simulations were run for SIMO transmission scheme with antenna configurations of 1x2, 1x4, and 1x8. Throughput vs SNR simulation results are given in Fig. 5.

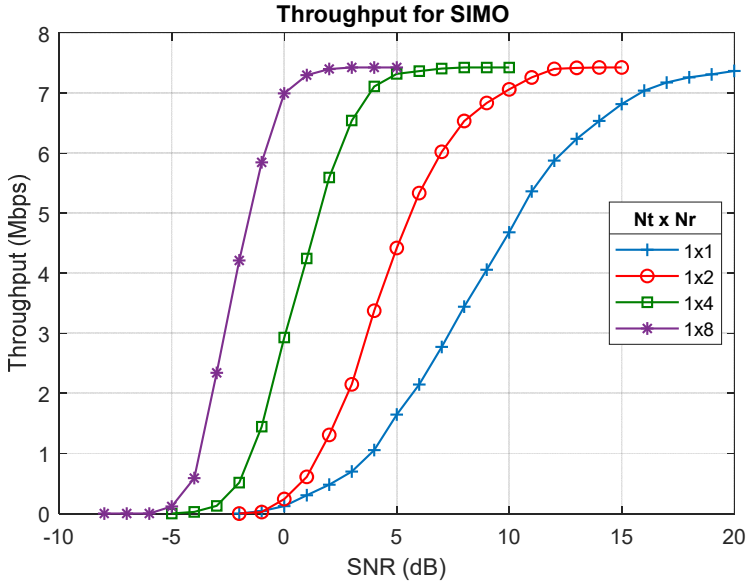


Figure 5: Throughput Results for SIMO

The SNR improvements for the throughput results for 1x2, 1x4, and 1x8 SIMO transmission compared to SISO transmission are approximately 7dB, 12dB, and 17dB. Similar to the MISO, these values are higher than the expected 3dB array gain for each doubling of receive antenna numbers. The steepness of the throughput slopes is also the same as in MISO.

Comparing the results in Fig. 4 and 5, it could be seen that the SNR performance for throughput in SIMO is 1dB to 2dB better than MISO performance. One of the possible explanations is the way channel estimation is carried out. Although, the study uses perfect channel estimation, the use of the coefficients follow the reciprocity principle, where the transmitter obtains the coefficients from the uplink, implemented as delayed coefficients, whereas the receiver gets its channel coefficients from the current received symbol. The performance difference in the MISO and SIMO transmissions needs to be researched further.

3.3. Throughput Results for MIMO

The throughput vs SNR simulation results for 2x2, 4x4, and 8x8 MIMO transmissions are displayed in Fig. 6. Compared to the SISO transmission, the SNR improvements are approximately 12dB, 19dB, and 25dB, which are again better than the theoretical array gain given as $max\{Nr,Nt\} \leq AG \leq N_r N_t$ (Clerckx, 2013).

The diversity gains of MIMO are also observable in the plots. It is clear from the results that as the diversity order goes up, so does the steepness of the curve. 2x2 MIMO, 1x4 SIMO, and 4x1 MISO all offer 4 independent paths between the transmitter and the receiver and also have similar steepness suggesting that similar diversity gain is achieved in these three instances.

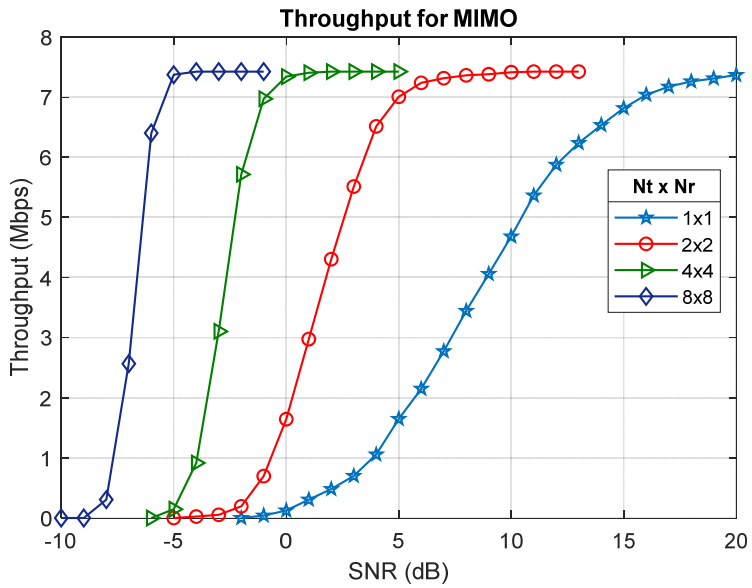


Figure 6: Throughput Results for MIMO

3.4. Throughput for Multi-layer MIMO

The throughput vs SNR simulation results for 2 and 4 layers 2x2, 4x4, and 8x8 MIMO transmissions are displayed in Fig. 7. The results show the maximum data rates for 2 layers and 4 layers are 14.856Mbps and 29.704Mbps respectively. These data rates are confirmed with the data rate equation in (38.306, 2018). The multiplexing gains are equal to the number of layers, as each layer transmits the same data rate.

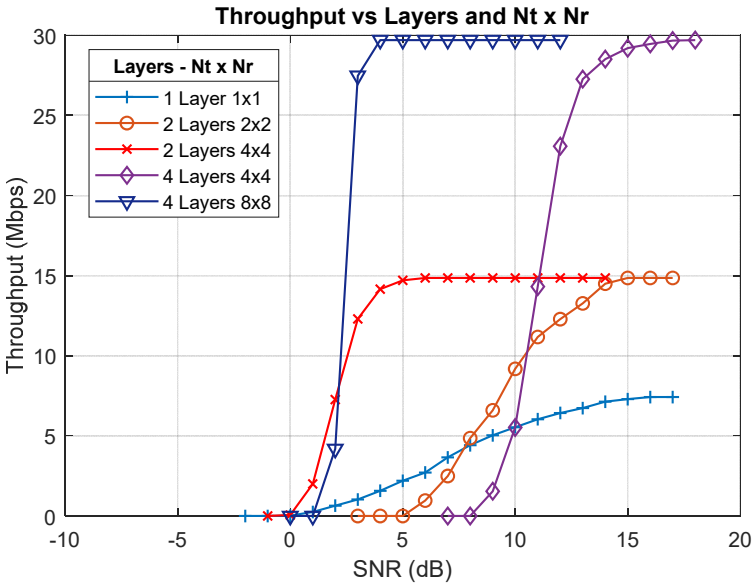


Figure 7: Throughput Results for Multi-layer MIMO

The figure shows that, both 2 layer and 4 layer transmissions are achievable for various MIMO schemes with less SNR than SISO. 2 layer 2x2 MIMO and 4 layer 4x4 MIMO both utilize the maximum possible number of singular values or virtual channels, and comparing their throughput vs SNR results with SISO shows that spatial multiplexing is achieved without any added cost to the SNR. Moreover, when all the virtual channels

are not utilized and there is a degree of difference between the diversity order and the number or layers, as in 2 layer 4x4 and 4 layer 8x8 transmissions, the SNR performance is 12-13dB better than SISO transmission.

As described in section 2, the power allocation method for spatial multiplexing employed in the study is uniform power allocation, where the transmitter power is divided by L. Therefore, multi-layer MIMO's SNR is always at least L times smaller than the same diversity order MIMO with single layer. For example, single layer 8x8 MIMO has an SNR advantage of 8dB compared to 4 layer 8x8 MIMO.

Multi-layer MIMO's SNR performance is channel dependent as the performance is proportional to the singular values for each virtual channel. The singular values are in decreasing order and as the multiplexing gain goes up, the array gain and the diversity gains will go down. For example, if the results for 2 and 4 layers 4x4 transmissions in Fig. 7 are compared, the trade-off between increased throughput and increased SNR is obvious, multiplexing gain of 2 deteriorates SNR performance by as much as 13dB.

4. Conclusion

The aim of the study was to investigate and simulate the throughput improvements antenna arrays can bring to 5G NR PDSCH. The simulations were first run for single layer MIMO, which shows how array gains and diversity gains are attained. The results show that PDSCH SNR improvements are better than the expected array gains. The study also, observed how spectral efficiency is improved with multi-layer MIMO transmission. The results showed that maximum throughput can be improved with multi-layer transmission at a reasonable SNR cost.

While, spatial diversity tries to improve SNR, spatial multiplexing tries to split the SNR into weaker channels. In practice, the balance between the two in 5G NR PDSCH will be dynamically managed. For example, when the SNR is higher than needed, spatial multiplexing can be used and when it is low, only the spatial diversity techniques can be used.

References

- 38.101, 2018, "5G; NR; User Equipment (UE) radio transmission and reception; Part 1: Range 1 Standalone, 3GPP TS 38.101-1 version 15.3.0 Release 15", https://www.3gpp.org/ftp/Specs/archive/38_series/38.101/ (Accessed May 2021)
- 38.212, 2018, "5G; NR; Multiplexing and channel coding, 3GPP TS 38.212 version 15.2.0 Release 15", https://www.3gpp.org/ftp/Specs/archive/38_series/38.212/ (Accessed May 2021)
- 38.213, 2019, "5G; NR; Physical layer procedures for control, 3GPP TS 38.212 version 15.5.0 Release 15", https://www.3gpp.org/ftp/Specs/archive/38_series/38.213/ (Accessed May 2021)
- 38.214, 2018, "5G; NR; Physical layer procedures for data, 3GPP TS 38.214 version 15.3.0 Release 15", https://www.3gpp.org/ftp/Specs/archive/38_series/38.214/ (Accessed May 2021)
- 38.300, 2020, "5G; NR; NR and NG-RAN Overall description; Stage-2 (3GPP TS 38.300 version 16.2.0 Release 16),"

https://www.3gpp.org/ftp/Specs/archive/38_series/38.300/ (Accessed May 2021)

- 38.306, 2018, “5G; NR; User Equipment (UE) radio access capabilities, (3GPP TS 38.306 version 15.3.0 Release 15)”, https://www.3gpp.org/ftp/Specs/archive/38_series/38.306/ (Accessed May 2021)
- 38.900, 2018, “3rd Generation Partnership Project; Technical Specification Group Radio Access Network; Study on channel model for frequency spectrum above 6 GHz (Release 15)”, https://www.3gpp.org/ftp//Specs/archive/38_series/38.900/38900-f00.zip (Accessed May 2021)
- Björnson E., Hoydis J., Sanguinetti L., 2017, “Massive MIMO networks: Spectral, energy, and hardware efficiency,”, Trends Signal Process., vol. 11, no. 3–4, pp. 154–655, doi: 10.1561/2000000093.
- Brown T., De Carvalho E., Kyritsi P., 2012, "Practical Guide to the MIMO Radio Channel with MATLAB® Examples", John Wiley & Sons Ltd, ISBN:9781119944966, DOI:10.1002/9781119944966
- Clerckx B., Oestges C., 2013, "MIMO Wireless Networks", 2nd Ed’t’on, Academic Press, ISBN:9780123850553, doi.org/10.1016/B978-0-12-385055-3.00001-8.
- Kabalci Y., Ali M., 2021, “Iterative geometric mean decomposition based secure hybrid precoder design for mmWave massive MIMO communication systems”, AEU – International Journal of Electronics and Communications, Volume 135, 153749
- Paulraj A., Nabar R., Gore D., 2008, "Introduction to Space-Time Wireless Communications (1st. ed.)", Cambridge University Press, USA.
- Telatar E, 1999, “Capacity of Multi-antenna Gaussian Channels”, European Transactions on Telecommunications, Vol. 10, pages 585-595.
- Tse D., Viswanath P., 2005,”Fundamentals of Wireless Communication.” Cambridge: Cambridge University Press, ISBN:9780511807213, doi.org/10.1017/CBO9780511807213
- Zaidi A., Athley F., Medbo J., Gustavsson U., Durisi G., Chen X., 2018, “Chapter 7 - Multiantenna Techniques”, “5G Physical Layer”, Academic Press, Pages 199-252, ISBN 9780128145784, doi.org/10.1016/B978-0-12-814578-4.00012-6

Modeling of Thermoelectric Generator with Ansys and Matlab/Simulink

Aytuğ Özçavdar[1], Yaşar İslamoğlu[2], Nisanur Açıkdeniz[1]
[1]Sakarya University, Institute of Natural Sciences, Sakarya, Turkey
[2]Thermoelectric Systems-Heat Transfer Laboratory, Sakarya University, Sakarya, Turkey
aytugozcavdar@gmail.com, yasari@sakarya.edu.tr,nisackdnz@gmail.com

Abstract: A thermoelectric module gives us electric power without using cycle fluid and active components. Thermoelectric modules can generate DC power by using thermal energy or can cooling or heating by using electric power. They are used commonly because of being light and reliable. In this study, we were aimed to create 2 different models with Matlab/Simulink and thermal-electric module of ANSYS program's for the Kryotherm TGM 199-1,4-0,8 module and then we compare that results of ANSYS, Matlab/Simulink and the given catalog datas of the manufacturing datasheet. We use two diffrent temperature gradient in this work. These are 150-50 ℃ and 200-30 ℃. In this temperatures, it is looked upon voltage, current, power sections and for this study found that Matlab Simulink, Ansys and catalog datas of the manufacturing datasheet informations are so close to each other.
Keywords: Thermoelectric Generator, ANSYS, Matlab/Simulink

1. Introduction

The thermoelectric module is an energy conversion systems element. Thermoelectric module generates energy from the temperature difference or thermoelectric module creates a temperature difference between the two surfaces when a power is applied. Thermoelectric energy systems work two different principles, one of them give the DC voltage to system for create the temperature difference. The other principle, applied the temperature gradient to thermoelectric module for create power. When DC voltage is given to the system, the system acts as a heat pump for heating or thermoelectric module work like cooling machine for cooling. The other case, when temperature gradient are applied to the thermoelectric module sides, thermoelectric module work like heat machine for generating DC voltage (İslamoğlu & Aybek, 2017).

The thermoelectric module use the Seebeck and Peltier effect. Semiconductor materials produce electrical voltage due to temperature difference with the Seebeck effect. Seebeck effect which forms the basis of thermocouple pairs used in temperature measure. It is possible to get a DC voltage from the temperature difference with thermocouple pairs. The opposite of this effect is defined the Peltier effect. When a DC voltage was applied to the material, with the Peltier effect was observed that one of the element pairs became warmer and the other cooled (İslamoğlu, 2018).

This materials has advantages and disadvantages as like all materials. Thermoelectric module advantages are it features such as being quiet, lightweight and small, no need to maintenance and being a renewable energy source. The biggest disadvantages of the material is the Figure of Merit (Z) number that conversion efficiency.

Thermoelectric modules are generally used in many fields like defense, space, aviation and automotive today.

Scientists continues work in many different areas such as obtaining electricity from the exhaust and use this electricity to seat heating or cooling in the automotive industry.

The other area cooling of electronic systems such as microprocessors. The other area, obtaining the electric from the waste heat in the industrial chimney gases and thermoelectric module can be used area such as obtaining the electric from the human body (Zheng, Yan, & Simpson, 2013) (Gao, ve diğerleri, 2012).

The thermoelectric module is an expensive material therefore some studies may be made before using it and it might be consider to estimate the results. For this purpose, programs use that ANSYS and Matlab/Simulink.

Huan-Liang Tsai and Jıum-Ming Lin perform same study with Matlab/Simulink. They use Matlab/ Simulink math function with thermoelectic module equation. This system want to hot surface temperature and cold surface temperature for calculate module's voltage and current (Lın, Tsai, & Jium, 2010).

Aarti Kane, Vishal Vermai Bhim Singh perform same project with Matlab/Simulink but this system time depend. I mean, if you change temperature, system again calculate every variable and use new variable for calculated output data (Kane, Verma, & Singh, 2012).

The other study by Hayati Mamur with Yusuf Çoban in 2020, similation of MPPT (Maximum Power Point Tracking) with buck-boost converter for thermoelectric module. They perform MPPT system for thermoelectric module with Matlab/Simulink. Buck-Boost converter use in this system for found maximum power and this power matched voltage. They found power after that system work for provide this voltage. This system aim provide maximum power from thermoelectric module (Hayati & Çoban, 2020).

Photovoltaik panel use solar radiation for provide electric and photovoltaik panels heating all day. This event cause decrease photvoltaik panels efficiency, thus scientist think to use thermoelectric module for cooling photovoltaik panels. Aarti Kane and Vishal Verma perform study about photovoltaic panels with thermoelectric module. They use thermoelectric module from photovoltaic panel down side for cooling photovoltaic panel. They desing system with Matlab/Simulink and use PID (Proportional Integral Derivate) controler for system stabilization (Kane & Verma , 2013).

Md Sadequr Rahman Bhuiyan, Adel El-Shahat and Valentin Soloiu perform same study to this paper. They use ANSYS and Matlab/Simulink for one leg in thermoelectic module. They found, if thermoelectric module sides temperature different increase cause increase power, current and voltage (Bhuiyan, El-Shahat, & Soloiu, 2019).

The frequently preferred program in this area is the thermal electric module of ANSYS. Many examples can be given to the using ANSYS. One of them in a study by Yaşar İslamoğlu and Şahin Anıl Aybek, the leg area was kept constant and leg height was increase, and they investigated the effect of this situation on power and efficiency. Another study with ANSYS, Ugur Erturun, Kaan Erermis and Karla Mossi use 4-leg models consisting of two different materials and different leg geometries for temperature, current densities and stresses values (Erturun, Erermis, & Mossi, 2014).

Ugur Recep Şahin, Aytuğ Özçavdar and Yaşar İslamoğlu studied about segmented leg and use RSO (Response Surface Optimization) of ANSYS for leg geometry dimension. They study power, current and voltage for segmented leg and ordinary leg structure and they found segmented leg more efficiency than ordinary leg structure (Şahin, Özçavdar, & İslamoğlu, 2019).

This study difrent the other studies, because we used together ANSYS and Matlab/Simulink for thermoelectric module. We done ANSYS model and Matlab/Simulink model after that we use catalog of the manufacturing datas for power, voltage and current. We found power, voltage and current with ANSYS and Matlab/Simulink for compare Matlab/Simulink data, ANSYS data and catalog data.

2. Method

In this study, Kryotherm TGM 199-1,4-0,8 thermoelectric module was designed by SOLIDWORKS program and its solution was made using finite element method for different temperature conditions. This analysis method was performed with the thermal-electric module of ANSYS Workbench. At the same time, mathematical model is created with the help of Matlab/Simulink program. Matlab/Simulink program use maximum catalog datas of the manufacturing datasheet. Catalog values are entered to Matlab/Simulink for obtain voltage and current values at a certain temperature. The founded results were compared with each other and also with catalog datas.

2.1.Theoretical Principles

Thermoelectric generator generates electrical energy from temperature difference. This event was discovered in 1821 that is known as the Seebeck effect.

Thermoelectric modules produce electrical energy with p and n type semiconductors. The module is connection thermally parallel and electrically in series. Ceramic is used to provide hot and cold surface electrical insulation. Thermoelectric module parts shematics shown in Figure 1 (İslamoğlu, 2018).

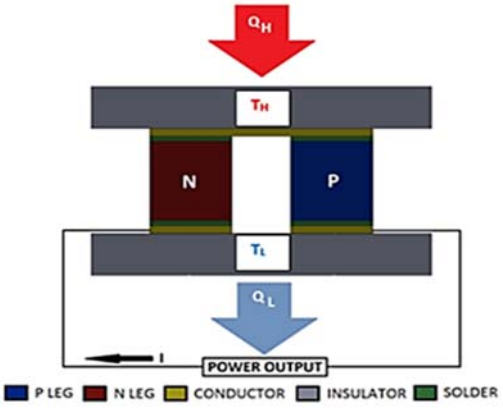


Figure 10. Thermoelectric generator

The efficiency of thermoelectric modules can be explained by a number that the Figure of Merit (Z) number. The unit of this number is 1/K and it is expressed by equation 1.

$$Z = \frac{s^2\sigma}{k} \text{ [1/K]} \quad \text{“”} \quad (1)$$

The common use of this formula can be expressed as equation 2.

$$ZT = \frac{s^2\sigma T_M}{k} \quad (2)$$

Today, this value is less than one. We use in these analyzes the BiTe that is FoM number between 0.5 and 0.8.

The admissions used in this analyzes are listed below.

- The temperature on the surface of the thermoelectric module is uniform and regular.
- Heat transfers by convection and radiation have been neglected.
- Contact resistors are neglected.

Mathematical equations used to the math model in Matlab/Simulink can be given as follows.

The inner resistance of the thermoelectric generator can be explained by the formula equation 3;

$$R_{in} = R_L = \frac{V_{max}^2}{P_{max}} [\Omega] \quad (3)$$

And the Seebeck coefficient S is found with the formula as follows equation 4;

$$S = \frac{2V_{max}}{\Delta T} [V/K] \quad (4)$$

The current produced by the thermoelectric generator depends on the load resistance. When resistance rate is written to between the load resistance and the inner resistance $R_L = mR_{in}$. "m" in this formula is described as the ratio of load resistance to internal resistance. Using this equation, the current equation is expressed as equation 5;

$$I = \frac{S\Delta T}{[(1+T_M)R_{in}]} [A] \quad (5)$$

The efficiency of the thermoelectric generator is briefly the ratio of the electrical power output to the thermal power applied to the hot surface shown in equation 6;

$$\eta = \frac{I^2 R_L}{Q_H} \quad (6)$$

In this formula Q_H is the heat energy on the hot side, which can be explained by the equation 7;

$$Q_H = N[\ (S_P - S_N)IT_H + K(T_H - T_L) - I^2 \frac{R}{2}] [W] \quad (7)$$

The following formulas can be used to calculate the maximum power parameters of the thermoelectric module or find other properties from maximum power parameters with reverse engineering;

To calculate the maximum current with the help of equation 8;

$$I_{max} = \frac{S\Delta T}{2R_{in}} [A] \quad (8)$$

The maximum efficiency can be calculated with the help of equation 9;

$$\eta_{max} = \frac{Z\Delta T}{[4+Z(1.5T_H+0.5T_C)]} \quad (9)$$

If efficiency is given, the Figure of Merit (FoG) number is calculated with the help of equation 10;

$$Z = \frac{4\eta_{max}}{\Delta T - \eta_{max}(1.5T_H+0.5T_C)} [1/K] \quad (10)$$

The closed circuit voltage and current formula can be expressed with equation 11 and 12;

$$V = N\,[S\,(T_H - T_L) - IR][\text{V}] \quad (11)$$

$$I = \frac{S(TH-TL)}{R}\ [\text{A}] \quad (12)$$

The open circuit voltage is calculated with the help of equation 13;

$$V = N\,[S\,(T_H - T_L)][\text{V}] \quad (13)$$

2.2. Module Geometry

Nowadays, designing is easier than in the past. The invention of the computer, the starts of drawing in the computer and the production of many drawing programs play a big role. In this study Kryotherm TGM 199-1,4-0,8 thermoelectric module was designed using SOLIDWORKS program. The module names contain information about their designs. TGM in the name of the module used in the study means thermoelectric generator, 199 in the name of the module means the number of leg pairs. After TGM 199 in the name of module gives the leg width and height, which are generally square section feet. It's means Kryotherm TGM 199-1,4-0,8 model has a leg as square cross section area and each one is of 1,4mm x 1,4 mm. The next number gives information about the height of the leg. Height of all the legs is 0.8 mm. In other words, the dimensions for the single leg of the module one leg size is stated to be 1,4mm x 1,4mm x 0,8 mm. Information about the other module geometry is given in Table 1 and modele designed is given in Figure 2.

Table 1. Thermoelectric element parts heights

Component Name	Material	Height (mm)
Ceramic Surface	Al_2O_3	0,8
Conductor	Cu	0,25
Solder	63Sn-37Pb	0,15
N Type	Bi_2Te_3	0,8
P Type	Bi_2Te_3	0,8

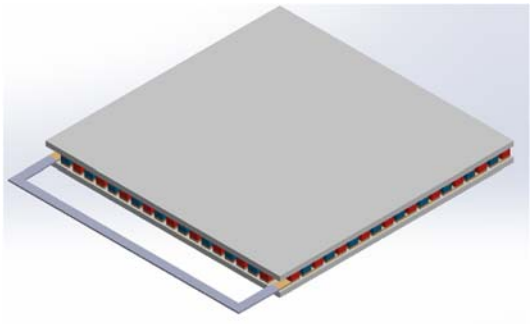


Figure 11. Thermoelectric modüle

Kryotherm TGM 199-1,4-1,4-0,8 module's the other dimensions are ceramic plate dimension and leg space dimension. Ceramic plates are square area and edge

dimension is 40 mm. We calculated to leg space with the help of ceramic dimensions and we found leg space is 0.6 mm.

Matlab/Simulink design was composed with the help of Simulink. Matlab/Simulink is a program that solves mathematical formulas and finds results them depending on time.

The aim to this step in this study is to create a mathematical model of thermoelectric module with the help Matlab/Simulink and compare it with catalog datas and ANSYS data. Mathematical model was created using the equations from given in the Theoretical principles section. Matlab/Simulink models is aimed find constant variable for different temperatures and this finded variable use for calculating result. Finding the maximum inputs from the catalog data and use Matlab/Simulink for calculating the required numbers. This process was provided with subsystem in Matlab/Simulink and required outputs were obtained and Matlab/Simulink model shown in Figure 3 and Figure 4.

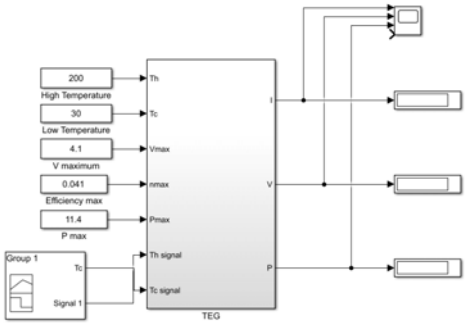


Figure 12. Matlab/Simulink screen shot

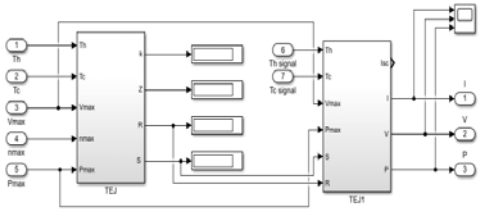


Figure 13. Subsystem open state

The first subsystem aim find material properties. Second subsystem use the first system results for calculating voltage, current and power.

2.3. Material Properties

Material properties an important place for semiconductors. The accuracy and reliability of the results are related not only to the designed model. The other related factor define the correct properties of the selected semiconductor material. Thermoelectric module has a conductor, insulator (ceramic), solder, p and n type semiconductors. Seebeck coefficient of p and n type semiconductor materials change with temperature. If p and n material is selected as BiTe, the temperature change graph of the Seebeck coefficient is shown in Figure 5.

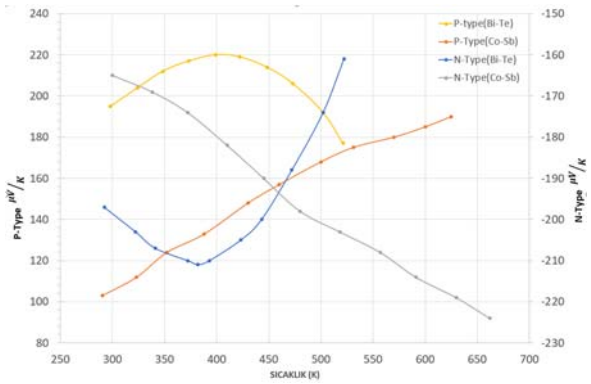


Figure 14. Change of Seebeck coefficient by temperature

Thermoelectric materials Seebeck coefficient, resistivity and transmission coefficient change depending on temperature. Densities are constant characteristics. The properties of the materials are shown in Table 2.

Table 2. Material Properties

Material	Density (kg/m^3)	Electrical resistivity $\rho(\mu\Omega m)$	Thermal conductivity K(W/mK)
Ceramic (Al_2O_3)	3970	1e+19	37,2-17,2 (293-600K)
Based (Cu)	8940	0,18-0,38 (300-600K)	398-382 (293-600K)
Solder (63Sn-37Pb)	8420	0,12-0,23 (293-473K)	3-46 (273-423K)
P Type (Bi_2Te_3)	6858	13,8-25 (300-500K)	1,22-5,24 (300-500K)
N Type (Bi_2Te_3)	7858	9,8-14,9 (300-500K)	1,78-3,5 (300-500K)

2.4. Simulation Parameters

Simulation parameters were made to the catalog values to thermoelectric generator for this study. Because we have a thermoelectric generator and the target of this study is to compare it with the catalog data. The catalog data have current and voltage data depending on temperature. These data are given for two temperature values, the first one is 30 ℃ cold surface and 200 ℃ hot surface, the second data is cold surface is 50 ℃ and the hot surface is 150 ℃. And these values are given for closed circuit that is load is connected to the thermoelectric module. We find should be independent of mesh because when the number of mesh changes, if a result changes that will not be a stable result. Mesh independence shown in Table 3.

Table 3. Mesh independence

Size	Number of Element	Number of Nodes	Voltage
Course	12767	127317	2,48
Medium	22929	190611	2,47
Fine	82312	577649	2,47

3. Results

The target of this study was to compare the catalog data with data obtained from ANSYS and Matlab/Simulink. For this, firstly a model was composed with the help of Matlab/Simulink using mathematical formulas. Matlab/Simulink model use for obtained results after that this results match the catalog data. Model geometry was created with SOLIDWORKS and analyzes were performed according to catalog data with the help of Ansys. Founded data matched to catalog data. Table 4 shows the catalog data, respectively.

Table 4. Catalog values

	Voltage	İnner Rest.	Current	Power
150-50℃	2,5V	1,41	1,75A	4,3W
200-30℃	4,1V	1,46	2,8A	11,4W

3.1. Results for 150-50℃

The current-voltage graph obtained for the case to the temperature values are 150-50℃ in Matlab/Simulink and find values are shown in Figure 6. In this graph, red line shows power, blue line shows voltage and x axis shows current.

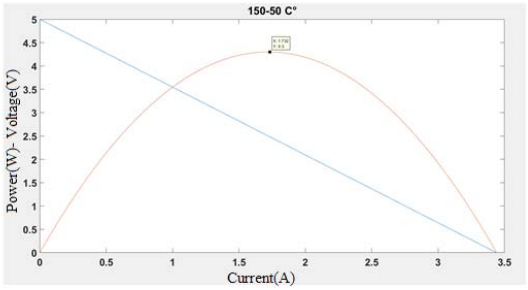


Figure 15. Current-Voltage graph for 150-50℃ temperature

The voltage, current and power output values of the point where the power is maximum (24.6 sec). Figure 6 obtained from the subsystem of simulation are shown in Figure 7.

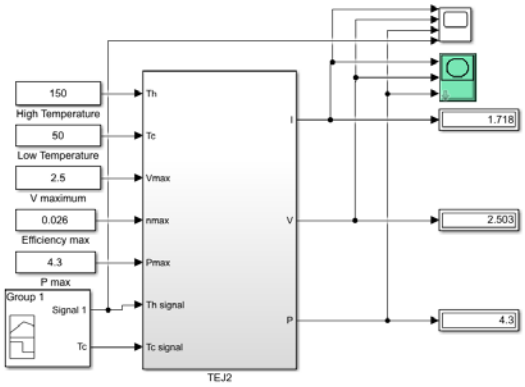


Figure 16. Values of 24.6 sec for 150-50℃ temperature

In order to show the reliability of the data obtained, the catalog and Matlab/Simulink values for 150-50 ℃ were compared in Table 5.

Table 5. Catalog and Matlab/Simulink values for 150-50℃

150-50℃	Voltage	Current	Power
Catalog	2,5V	1,75A	4,3W
Matlab Simulink	2,503	1,718A	4,3W

After comparing Matlab/Simulink data with catalog data, second data sets were created with the help of ANSYS. The ANSYS model used in the study is shown in Figure 8.

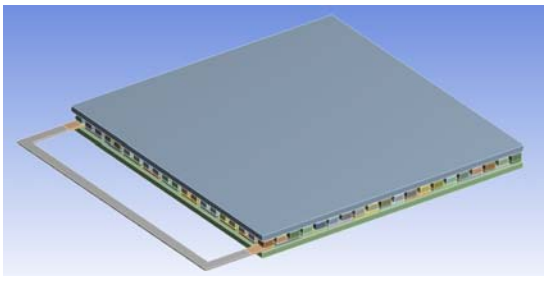


Figure 17. ANSYS Model

In this model, the resistance of the outer connection is calculated according to the value given in the catalog data. Founded material resistance define to material properties. In this model, mesh properties is set medium and resuslts is shown in Figure 9 as voltage and in Figure 10 as current.

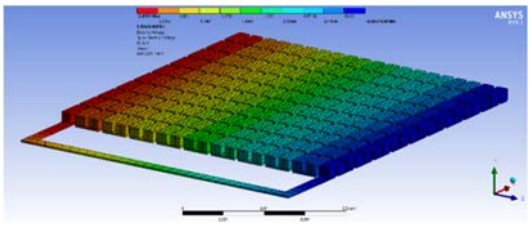


Figure 18. ANSYS results of voltage

The maximum voltage value in this scala is 2.47 V, the minimum value is -0.002V and the voltage distribution is quite smooth.

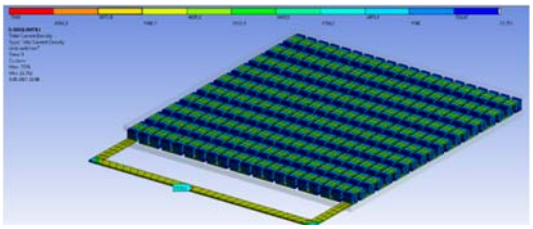


Figure 19. ANSYS results of current density

The current density was found 5142.8$^{mA}/_{mm^2}$. This value is multiplied by the area where the probe for the current value is obtained. Since the cross section area of the connecting rod is 1,4mm x 0,25mm, the current here is 1800 mA. In Table 6, compare of catalog, Matlab/Simulink and ANSYS data for 150-50 ℃ is given.

Table 6. Catalog, Matlab/Simulink and ANSYS values

150-50℃	Voltage	Current	Power
Catalog	2,5V	1,75A	4,3W
Matlab Simulink	2,503V	1,718A	4,3W
ANSYS	2,47V	1,8A	4,4W

3.2. Results for 200-30℃

Firstly, the Matlab/Simulink chart is given in Figure 11 for 200-30℃. In this table, red line shows power, blue line shows voltage and x axis shows current.

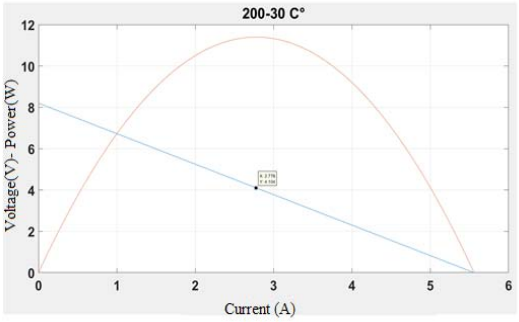


Figure 20. Matlab/Simulink chart for 200-30℃

The voltage, current and power output values of the point where the power is maximum (25 sec). Subsystem picture in this time shown in Figure 12.

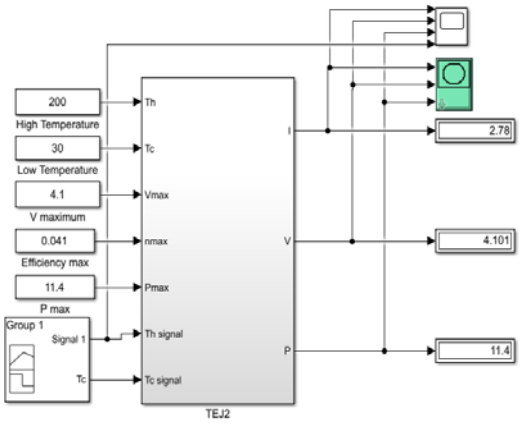


Figure 21. Subsystem results

In order to show the reliability of the data obtained, the catalog and Matlab/Simulink values for 200-30℃ were compared in Table 7.

Table 7. Catalog and Matlab/Simulink values for 200-30℃

200-30℃	Voltage	Current	Power
Catalog	4,1V	2,8	11,4W
Matlab Simulink	4,101	2,78	11,4W

The model used for 150-50℃ was used and the resistance value was calculated according to the catalog. Model calculated for the same mesh value, the voltage output for 200-30℃ is shown in Figure 13 and the current density output is shown in Figure 14.

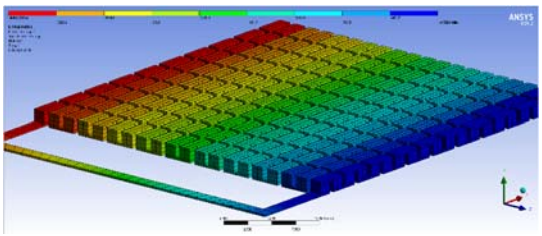


Figure 22. ANSYS Results of Voltage

The maximum value of the voltage in this model is 4,082 V, the minimum value is -0,004 V and the voltage distribution is quite smooth.

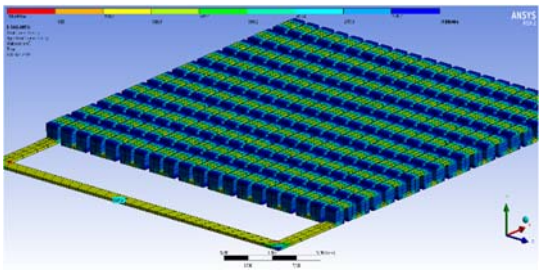


Figure 23. ANSYS results of current density

The current density was found 8207$^{mA}/_{mm^2}$. When this value is multiplied by the area where the probe is, the current value is obtained. Since the cross section area of the connecting rod is 1,4 mm x 0,25 mm, the current here is 2822 mA.

4. Conclusions

Voltage, current and power values for two different temperature ranges from catalog, Matlab/Simulink and ANSYS are given in Table 8.

Table 8. Compare of all results

	150-50℃			200-30 ℃		
	(V)	**(A)**	**(W)**	**(V)**	**(A)**	**(W)**
Catalog	2,5	1,75	4,3	4,1	2,8	11,4
Matlab Simulink	2,503	1,718	4,3	4,101	2,78	11,4
ANSYS	2,47	1,8	4,4	4,086	2,8	11,4

In this study for Kryotherm TGM 199-1,4-0,8 thermoelectric module, it is clearly seen that catalog, Matlab/Simulink and ANSYS data are very close to each other. These results were made under the load. The load connected is a equal to the thermoelectric internal resistance.

Nomenclature

A	Cross-sectional area of a thermoelectric leg [m^2]
H	Height of thermoelectric leg [m]
I	Electric current [A]
J	Electric current density [A/m^2]
k	Thermal conductivity [W/mK]
N	Number of thermoelectric element or couples
n	Number of thermoelectric modüle
P	Generated power [W]
Q_H	Heat input [W]
Q_L	Heat rejected [W]
R	Electrical resistance [Ω]
S	Seebeck coefficient [V/K]
T	Absolute mean temperature ($T = \frac{T_H+T_L}{2}$) [K]

T_H Hot side temperature [K]
T_L Cold side temperature [K]
V Voltage [V]
Z Figure of merit [1/K]
Z.T Figure of merit
ρ Electrical resistivity [Ω.m], [m/S]
σ Electrical conductivity [1/Ω.m], [S/m]
η Efficiency

Subscripts
n n-type
p p-type

Referances

- Ayala-Rivera, V., Portillo-Dominguez, A. O., Murphy, L., & Thorpe, C. (2016). COCOA: A synthetic data generator for testing anonymization techniques. . In International Conference on Privacy in Statistical Databases. Springer, 163-177.
- Bhuiyan, R. S., El-Shahat, A., & Soloiu, V. (2019). Thermoelectric Generator Analysis Through ANSYS and Matlab/Simulink. IEEE, Vol 43, No 11, 3778-3793, 1943398.
- Bremm, S., Hess, M., von Landesberger, T., & Fellner, D. W. (2012). PCDC-On the Highway to Data-A Tool for the Fast Generation of Large Synthetic Data Sets. . In EuroVA@ EuroVis, 7-11.
- Demidenko, E. (2007). Sample size determination for logistic regression revisited. . Statistics in medicine, 26(18), , 3385-3397.
- Dormann, C. F., Elith, J., Bacher, S., Buchmann, C., Carl, G., Carré, G., . . . Lautenbach, S. (2013). Collinearity: a review of methods to deal with it and a simulation study evaluating their performance. . Ecography, 36(1), 27-46.
- Eno, J., & Thompson, C. W. (2008). Generating synthetic data to match data mining patterns. . IEEE Internet Computing, 12(3), 78-82.
- Erturun, U., Erermis, K., & Mossi, K. (2014). Effect of Various Leg Geometries On Thermoelectric Devices. Appl. Therm. Eng, 73, 128-141.
- Figueroa, R. L., Zeng-Treitler, Q., Kandula, S., & Ngo, L. H. (2012). Predicting sample size required for classification performance. . BMC medical informatics and decision making, 12(1), 1-10.
- Gao, J., Sun, K., Ni, L., Chen, M., Kang, Z., Zhang, L., . . . Zhang, J. (2012). A thermoelectric generation system and its power electronics stage. J. Electron. Mater. 41 (6) 1043e1050.
- Hayati, M., & Çoban, Y. (2020). Simulation of maximum power point tracking with buck-boost convertor for thermoelectric generators. Pamukkale Universitesi Muhendislik Bilim Dergisi, 916-926.

- Hittmeir, M., Ekelhart, A., & Mayer, R. (2019). On the utility of synthetic data: an empirical evaluation on machine learning tasks. . In Proceedings of the 14th International Conference on Availability, Reliability and Security, 1-6.
- Hozo, S. P., Djulbegovic, B., & Hozo, I. (2005). Estimating the mean and variance from the median, range, and the size of a sample. . BMC medical research methodology, 5(1), 1-10.
- Hsieh, F. Y., Lavori, P. W., Cohen, H. J., & Feussner, J. R. (2003). An overview of variance inflation factors for sample-size calculation. . Evaluation & the Health Professions, 26(3), 239-257.
- İslamoğlu, Y. (2018). Termoelektrik Enerji Sistemleri: Güç üretimi ve Soğutma . Termodinamik, 66-70.
- İslamoğlu, Y., & Aybek, Ş. (2017). Termoelektrik Jeneratörün Sayısal İncelenmesi. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, ULIBTK'17 21. Çorum.
- Kane, A., & Verma , V. (2013). Performance Enhancement of Building Integrated Photovoltaic Module using Thermoelectric Cooling. INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH.
- Kane, A., Verma, V., & Singh, B. (2012). Temperature Dependent Analysis of Thermoelecetric modul using Matlab/Simulink. IEEE International Conferance on Power and Energy.
- Kennedy, K., Delany, S. J., & Mac Namee, B. (2011). A Framework for Generating Data to Simulate Application Scoring. Credit Scoring and Credit Control XII, Conference Proceedings (pp. 1-21). Edinburg: Credit Research Centre, Business School, University of Edinburgh.
- Lın, Tsai, H. L., & Jium, M. (2010). Model Building and Simulation of Thermoelectric Module Using Matlab/Simulink.
- Mannino, M., & Abouzied, A. (2019). Is This Real? Generating Synthetic Data That Looks Real. In Proceedings of the 32nd Annual ACM Symposium on User Interface Software and Technology, 549-561.
- Minervini, M., Fischbach, A., Scharr, H., & Tsaftaris, S. A. (2016). Finely-grained annotated datasets for image-based plant phenotyping. Pattern recognition letters, 81, 80-89.
- Nonnemaker, J., & Baird, H. S. (2009). Using synthetic data safely in classification. . In Document recognition and retrieval XVI. International Society for Optics and Photonics., 72470G.
- Peng, T., & Hanke, F. (2016). Towards a Synthetic Data Generator for Matching Decision Trees. ICEIS (1), 135-141.
- Raşit, A., Hayati, M., & Metin, U. (tarih yok). Termoelektrik modülün jeneretör olarak modellenmesi ve deneysel çalışması.
- Soltana, G., Sabetzadeh, M., & Briand, L. C. (2017). Synthetic data generation for statistical testing. In 2017 32nd IEEE/ACM International Conference on Automated Software Engineering (ASE) (s. 872-882). IEEE.
- Şahin, U. R., Özçavdar, A., & İslamoğlu, Y. (2019). Numerical Modeling and Optimization of Thermoelectric Generator with Segmented Leg. Congress of Thermal Sciences and Thecnology. Kocaeli: ULIBTK'19 22th.
- Ward, D., Moghadam, P., & Hudson, N. (2018). Deep leaf segmentation using synthetic data. in Proceedings of the British Machine Vision Conference

(BMVC) Workshop on Computer Vision Problems in Plant Pheonotyping (CVPPP).

- Wisz, M. S., Hijmans, R. J., Li, J., Peterson, A. T., Graham, C. H., & Guisan, A. (2008). Effects of sample size on the performance of species distribution models. . Diversity and distributions, 14(5), 763-773.
- Zheng, X., Yan, Y., & Simpson, K. (2013). A potential candidate for the sustainable and reliable domestic energy generatione Thermoelectric cogeneration system. Appl. Therm. Eng. 53 (2) 305e311.

Influence of Process Parameters on TWR İn Electrical Discharge Machining Of Cu-Based SMA: An Experimental Investigation

Ranjit Singh, Ravi Pratap Singh, Rajeev Trehan
Department of Industrial & Production Engineering, Dr BR Ambedkar NIT Jalandhar, Pin-144011, Punjab
singhrp@nitj.ac.in

Abstract: In the new age of science and technology, demand for specialized material goods has gradually grown. Accurate machining of specialized materials has become a problem for scientists and researchers. Shape memory alloys is a class of specialized materials whose market in the commercial and industrial sectors is gradually growing. This is a very special and distinct substance that has the nature of restoring its form after the metal has been subjected to low specific temperature conditions. The shape-recovery nature makes it a metal of considerable significance for large-scale industry applications. SMA's are often categorized into three groups, i.e. NiTi-based, Cu-based, and Fe-based. The Cu-based alloy has a wide temperature spectrum, a high elasticity and a high damping coefficient. This paper focuses on exploring the impact of pulse on time, pulse off time, peak current and gap voltage on TWR while processing Cu-Zn-Ni SMA in the electrical discharging phase. Pulse on time and peak current have a larger effect on TWR. SEM images revealed the surface characteristics like micro-cracks, craters, voids etc. on the tool electrode surface. SEM images provides information about the surface integrity and type of wear on the surface of the tool electrode.
Keywords: SMA, EDM, TWR, Cu-Zn-Ni, Pulse on time, Peak current

1. Introduction

In today's era of technological advancement, the need for smart materials is growing due to their exceptional and inimitable properties and applications in a range of fields, from biomedical to manufacturing. Shape Memory Alloys (SMAs) is a major class of advanced materials that have the ability to recover their original shape while exposed to changes in magnetic and temperature conditions [1]. This action of returning to its former form is widely referred to as the shape memory effect (SME). The SMAs were first discovered in 1932 by Arne Olander [2]. Among them, there are three big SMAs, i.e. Ni-Ti-based, Cu-based and Fe-based. Cu-based SMA is an important category of SMA with copper as a major component in proportion to others [3]. Cu-based SMAs are known as cheap alloys rather than NiTi alloys because they are conveniently processed using liquid and powder metallurgy techniques [4]. Cu-Zn and Cu-Al are the primary Cu-based alloys with a third alloy part that has also been applied to change the temperature or microstructure of the transformation [5-7]. Cu-based alloys have a wide temperature range, low hysteresis, high super-elastic effect and high damping coefficient [8-10]. From this point of view, transition temperatures have been shown to be especially sensitive to alloy composition. It decays when overheated into the equilibrium stages, resulting in martensite stabilization [11-13]. All these properties allow this alloy having a wide variety of uses in the pharmaceutical, industrial, aerospace industries, etc. The machining of such specialised materials is a task for scientists, researchers and industrialists to satisfy demand in the current scenario [14-16]. The complex machining of these alloys is a threat to traditional machining methods. For precision and precision, delicate and complicated shapes, non-conventional machining operations have taken place over typical machining methods [17-20]. Non-conventional machining operations results into complex machining

shapes on such advanced materials to cope with the needs of the current industry [20-24]. Electrical Discharge Machining (EDM) is an important type of non-conventional machining operations in which electric spark has been used to remove material from the work surface and provide desired geometry [25-28]. The electrical discharge results in high temperature at the tool work interface resulting in the material being melted and vaporized [29-32]. This process is used to promote high precision machining, complicated shape of slices and surface conditions in modern production [33–35]. One of the advantages of the EDM method is that an adequate distance is preserved between the working substance and the instrument (electrode); the residual stress-free material benefits from the EDM process [36]. The operating principle of the EDM system is practical in several respects and follows in different process variants including: micro EDM, die-sink EDM, wire cut EDM, dry EDM and powder mixed EDM [37-40]. Due to the wide variety of EDM processes, it is ideal for both micro-scale and comparatively broad machining areas.

EDM is a thermo-erosive type of process in which spatially and temporally controlled separated pulsed discharges are utilized to machine electrically conductive materials regardless of their mechanical, chemical, and thermo-physical properties [41-42]. The EDM process was invented in the 1940's [43-45]. EDM exists as one of the modern machining operations productively used for machining tough to cut materials. This machining method has been utilized in modern industrial sectors for the promotion of machining material with great accuracy, cut complex shapes with optimal surface parameters [46]. One of EDM's major advantages is that there has been no any direct interaction amid the tool (electrode) & work material during the machining progression, this further leads to material free from residual stresses after the machining process [47]. EDM is a production process using electric discharge (sparks) to obtain a desired shape. Furthermore, known as; die-sinking, machining method using spark, tool erosion machine [48].

The present research focused on the study of process parameters for the tool wear rate (TWR) while machining Cu-based SMA i.e. Cu-Zn-Ni at the EDM. The pilot analysis was introduced and analysed in this article. The chemistry of TWR was discussed, difference in substance removal when conducting tests on various parameters. Pictorial diagrams were provided to illustrate differences in TWR.

2. Materials & Methods

The Cu-based SMA i.e. Cu-Zn-Ni has been chosen for performing experiments. The electrode of copper has been selected as a tool for performing EDM operations. The electrode has diameter of 10 mm. The workpiece is in form of circular disc having dimensions 100 mm diameter and 15 mm height. The process parameters taken in the EDM process are pulse on time, pulse off time, peak current and gap voltage. The response parameters which are measured with the variation of process parameters are TWR.



Figure 1. Die-sinking EDM set up

The experiments have been performed on Oscar max CNC die-sinking EDM machine. The parameters chosen are pulse on time, pulse off time, peak current and gap voltage. The response chosen for studying the effects of different process parameters is tool wear rate (TWR). The schematic view of CNC die-sinking EDM is shown in figure 1. The range of various selected process parameters have been displayed in table 1. Table 2. represents the TWR values at different settings of pulse on time values. The minimum and maximum TWR is 0.226 g/min and 0.437 g/min at pulse on time of 30 µs and 400 µs.

Table 1. Range of process parameters

Process parameters	Ranges
Pulse on time (µs)	30,45,60,90,120,150,250,300,400
Pulse off time (µs)	20,45,60,90,120,200,250,300
Peak current (A)	8,14,20,24,30,40,50
Gap voltage (V)	30,40,50,60,70,80



Figure 2. Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloy

Table 2. Pulse on time variation table for TWR

Sr. No.	Pulse on time(µs)	Act. Diameter	Actual Depth	Time in minutes	Int. wt of tool	Final wt. of tool	Intial wt-Final wt.	TWR
1	30	10.03	6.85	10	29.27	27.01	2.26	0.226
2	45	10.05	6.95	10	27.01	24.51	2.5	0.25
3	60	10.08	6.99	10	35.27	32.18	3.09	0.309
4	90	10.12	7.03	10	32.18	28.63	3.55	0.355
5	120	10.15	7.05	10	33.21	29.39	3.82	0.382
6	150	10.19	7.08	10	29.39	25.48	3.91	0.391
7	250	10.21	7.12	10	32.16	28.11	4.05	0.405
8	300	10.23	7.18	10	28.11	23.86	4.25	0.425
9	400	10.26	7.2	10	27.42	23.05	4.37	0.437

Table 3. Pulse off time variation for TWR

Sr. No.	Pulse off time(μs)	Act. Diameter	Actual Depth	Time in minutes	Int. wt of tool	Final wt. of tool	Int wt- Final weight	TWR
1	20	10.19	7.22	10	35.43	31.55	3.88	0.388
2	45	10.17	7.17	10	31.55	28.03	3.52	0.352
3	60	10.14	7.15	10	34.16	30.95	3.21	0.321
4	90	10.12	7.11	10	30.95	27.93	3.02	0.302
5	120	10.09	7.08	10	32.41	29.76	2.65	0.265
6	200	10.07	7.06	10	29.76	27.57	2.19	0.219
7	250	10.05	7.05	10	27.57	25.68	1.89	0.189
8	300	10.03	7.04	10	33.17	31.72	1.45	0.145

Table 3. represents variation in TWR at different range of pulse off time values. The maximum and minimum TWR obtained are 0.388 g/min and 0.145 g/min at pulse off time values of 20 μs and 300 μs.

Table 4. TWR at different values of Peak current

Sr. No.	Peak current	Act. Diameter	Actual Depth	Time in minutes	Int. wt of tool	Final wt. of tool	Int. wt- Final wt.	TWR
1	8	10.03	6.92	10	32.62	32.17	0.45	0.045
2	14	10.07	6.98	10	32.17	31.59	0.58	0.058
3	20	10.09	7.03	10	30.65	29.27	1.38	0.138
4	24	10.15	7.11	10	29.27	27.01	2.26	0.226
5	30	10.2	7.17	10	35.74	32.24	3.5	0.35
6	40	10.24	7.19	10	32.24	27.97	4.27	0.427
7	50	10.28	7.23	10	27.97	23.05	4.92	0.492

Table 4 represents variation in TWR at different values of peak current. The minimum and maximum values of peak current is 0.045 g/min and 0.492 g/min at peak current of 8 A and 50 A.

Table 5. TWR at different values of Gap voltage

Sr. No.	Gap voltage	Act. Diameter	Actual Depth	Time in minutes	Int. wt of tool	Final wt. of tool	Int. wt- Final wt.	TWR
1	30	10.15	7.13	10	26.42	22.91	3.51	0.351
2	40	10.11	7.1	10	22.91	20.21	2.7	0.27
3	50	10.09	7.09	10	32.24	30.08	2.16	0.216
4	60	10.07	7.06	10	30.08	28.19	1.89	0.189
5	70	10.05	7.03	10	34.46	33.21	1.25	0.125
6	80	10.03	6.98	10	33.21	32.37	0.84	0.084

Table 5 represents the variation in TWR values obtained at different setting of gap voltage. The maximum and minimum TWR obtained is 0.351 g/min and 0.084 g/min at gap voltage of 30 V and 80 V respectively.

3. Results & Discussions

The experiments are performed on CNC EDM machine at CIHT Jalandhar. The effect of different process parameters has been studied while processing of Cu-Zn-Ni SMA in EDM process. The effects have been observed and presented in graphical form. The graphs represent the relationship between the parameters. The behavior of graph represents the particular parameter effect on TWR.

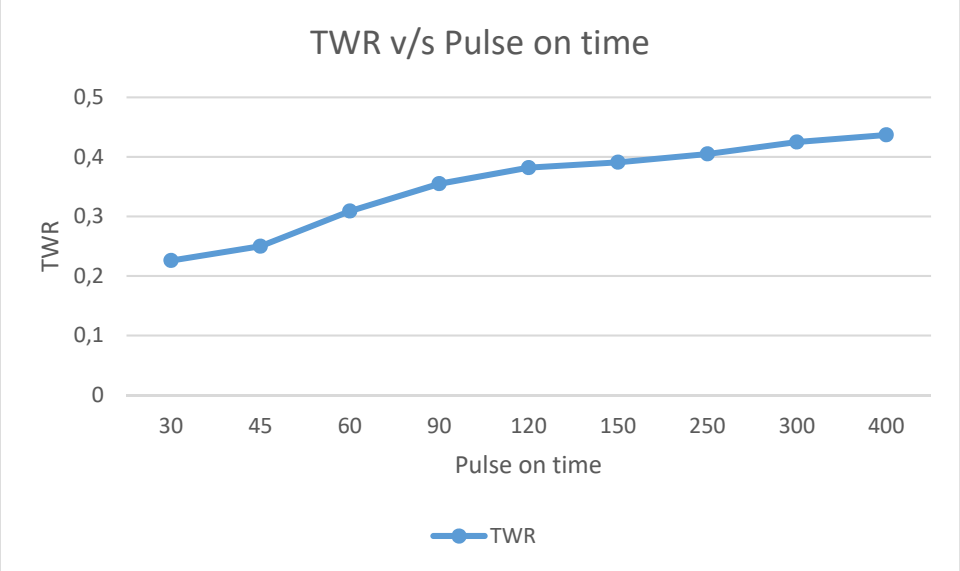


Figure 3. Pulse on time v/s TWR

Figure 3 represents the relationship between Pulse on time and Tool Wear Rate (TWR). With the increase in pulse on time there is increase in TWR. With the increase in pulse on time there is less time lag between occurrence of pulses due to which large spark formation is there which results into large temperature formation that leads to more material removal from the tool. More material removal from the tool results into

higher TWR. The minimum and maximum TWR is 0.226 g/min and 0.437 g/min at pulse on time of 30 µs and 400 µs.

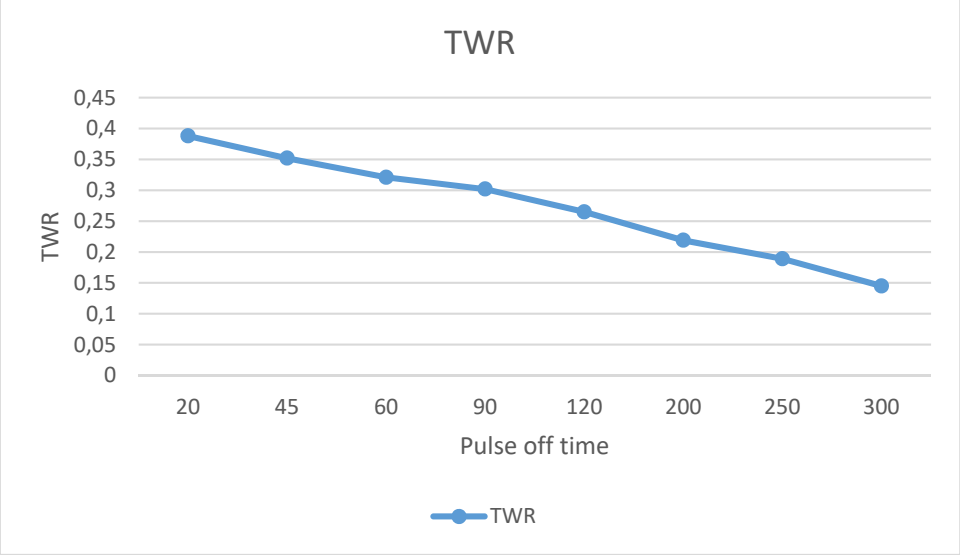


Figure 4. TWR v/s Pulse off time

Figure 4 represents the behaviour of TWR with the increase in Pulse off time. With the increase in pulse off time there is decrease in TWR. The increase in pulse off time results in more time lags between the occurrence of pulses leading to less spark formation. Due to less spark formation, there is less temperature formation which leads to less material removal from the tool. The less material removal results into decrease in TWR with the rise in pulse off time. The maximum and minimum TWR obtained are 0.388 g/min and 0.145 g/min at pulse off time values of 20 µs and 300 µs.

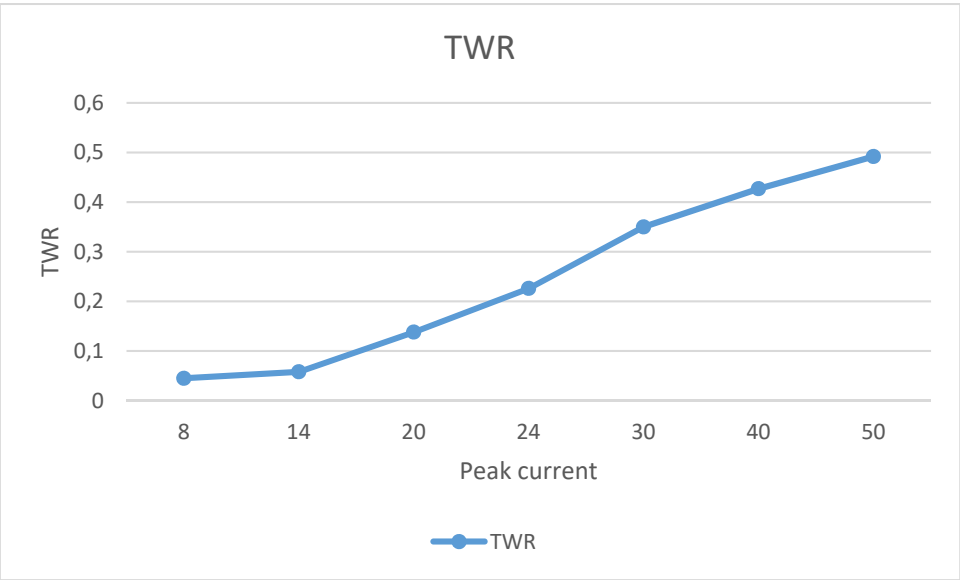


Figure 5. TWR v/s Peak current

Figure 5 represents the plot of TWR with the variation in peak current. The increase in peak current results in more current supply, which leads to high temperatures, resulting

in a large material removal from the tool surface. High material removal from the tool results into more TWR. The minimum and maximum values of peak current is 0.045 g/min and 0.492 g/min at peak current of 8 A and 50 A.

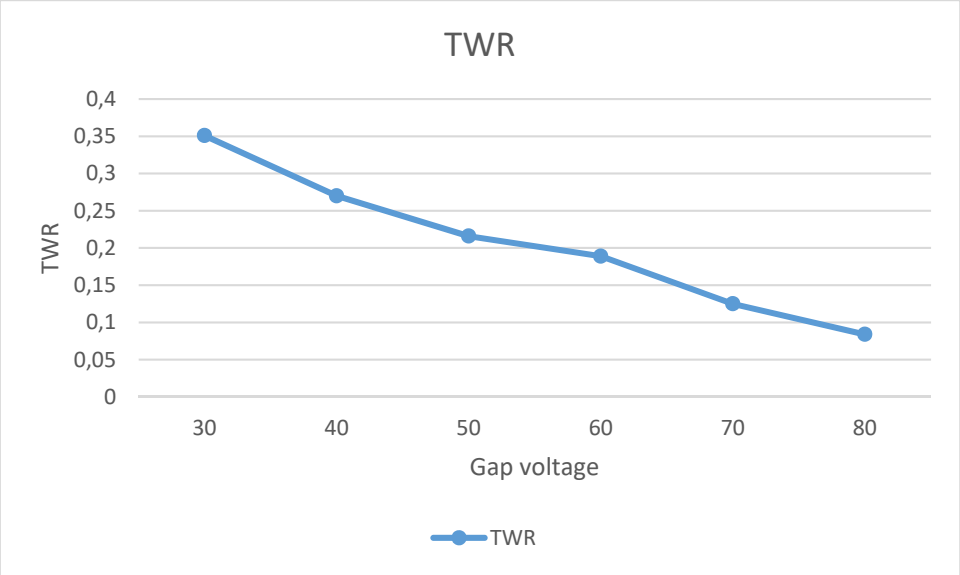


Figure 6. TWR v/s Gap voltage

Figure 6 represents the variation of TWR with the change in gap voltage. The TWR decreases with the increase in gap voltage. Large gap voltage means longer discharge waiting time leads to less temperature that leads to decrease in TWR. Small gap voltage means less discharge waiting time, so more spark formation which leads to more temperature formation and that leads to more TWR. The maximum and minimum TWR obtained is 0.351 g/min and 0.084 g/min at gap voltage of 30 V and 80 V respectively.

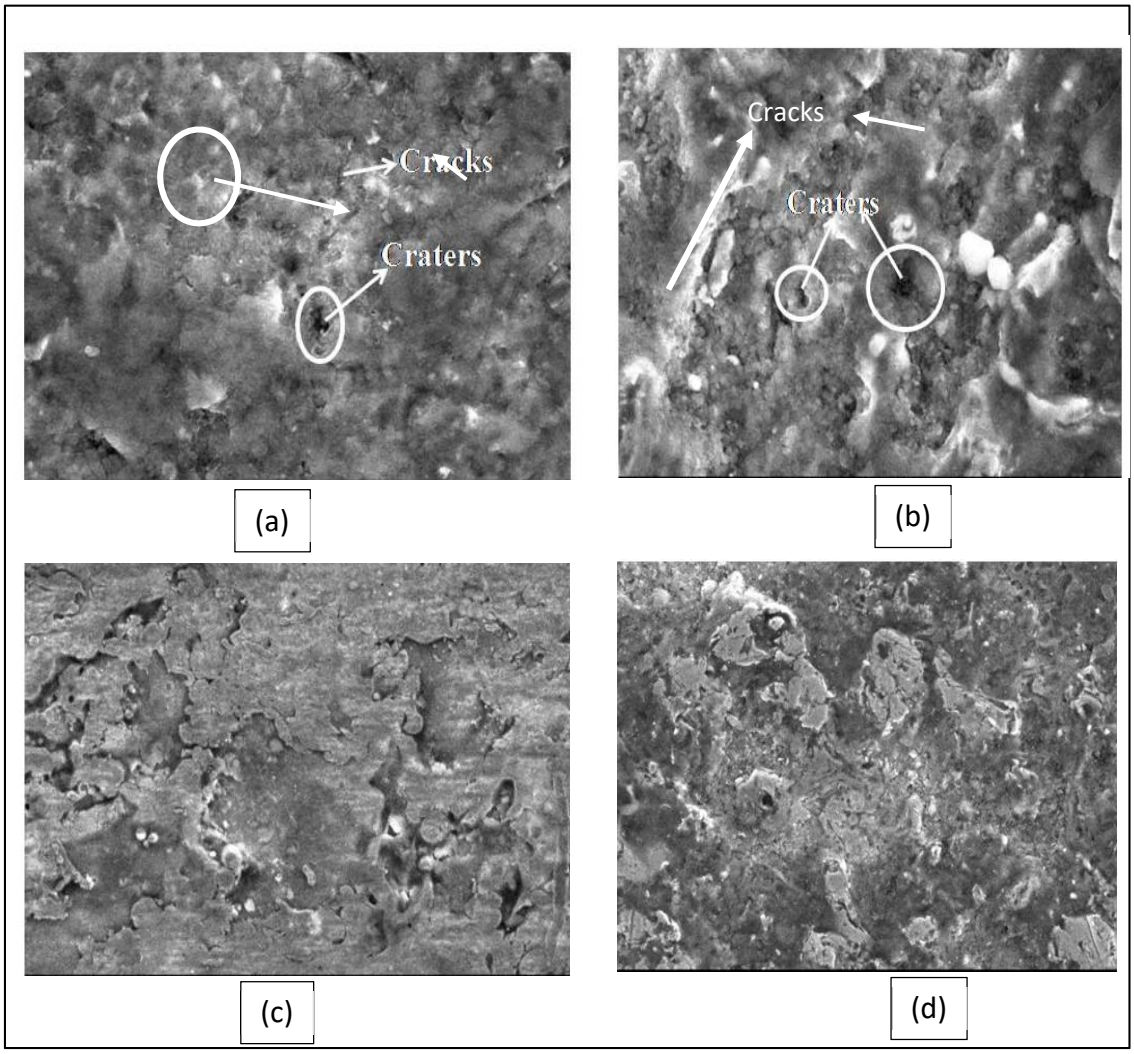


Figure 7. SEM micrographs of Cu-based tool electrode

For the most part, the nature of a machined surface is defined by surface geography, which includes miniaturised scale breaks, heat-influenced area, recast layer and stage changes at first glance and positions of the subsurface. Due to the impact of the process parameters, for example, pulse on time, pulse off time, peak current and gap voltage, the surface properties can be modified. SEM micrographs showed that machined surfaces included debris globules, spherical fragments, craters, and micro-cracks. The rise in pulse on time contributed to the formation of deep craters on the machined surface. These wide, covering pits were formed by successive electrical discharges, intense heat exchanged at the surface of the specimen resulting in restricted dissolution or evaporation of work material. The deionized water was brought through a portion of the molten material supplied by the discharge.

4. Conclusions

The following interferences are observed after performing the experimentation on Cu-Zn-Ni SMA in CNC EDM machine:

1. The major parameters which have a crucial and major impact on the TWR are Pulse on time and Peak current.

2. The minimum and maximum TWR is 0.226 g/min and 0.437 g/min at pulse on time of 30 µs and 400 µs. However, the maximum and minimum TWR obtained are 0.388 g/min and 0.145 g/min at pulse off time values of 20 µs and 300 µs.

3. The minimum and maximum values of peak current is 0.045 g/min and 0.492 g/min at peak current of 8 A and 50 A. Though, the maximum and minimum TWR obtained is 0.351 g/min and 0.084 g/min at gap voltage of 30 V and 80 V respectively.

4. SEM images revealed the surface characteristics like micro-cracks, craters, voids etc. on the tool electrode surface. SEM images provides information about the surface integrity and type of wear on the surface of the tool electrode.

5. References

- Jani JM, Leary M, Subic A and Gibson MA. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. Mater Design (1980-2015) 2014; 56: 1078-1113.
- Sun L, Huang WM, Ding Z, Zhao Y, Wang CC, Purnawali H and Tang C. Stimulus-responsive shape memory materials: a review. Mater Design 2012; 33: 577-640.
- Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. J Amer Chem Soc 1932; 54(10): 3819-3833.
- Vernon LB, Vernon HM. US Patent and Trademark Office.Washington DC, US Patent No. 2 1941, 234, 993.
- Gao XY and Huang WM. Transformation start stress in non-textured shape memory alloys. Smart Mater Str 2002; 11(2): 256–268.
- El-Feninat F, Laroche G, Fiset M and Mantovani D. Shape memory materials for biomedical applications. Adv Eng Mat 2002; 4(3): 91-104.
- Zider RB, Krumme JF. US Patent and Trademark Office. Washington DC, US Patent No. 4 1988, 772, 112.
- Hautcoeur A, Eberhardt A. US Patent and Trademark Office. Washington DC, US Patent No. 5 1997, 640, 217.
- Furuya Y. Design and material evaluation of shape memory composites. J Intel Mater Sys Str 1996 7(3): 321-330.
- Jani JM, Leary M and Subic A. Shape Memory Alloys in Automotive Applications. Appl Mech Mater 2014; 663: 248–253.
- Leo DJ, Weddle C, Naganathan G and Buckley S J. Vehicular applications of smart material systems. International Society for Optics and Photonics. In Smart Str Mater 1998: Indust Comm Appl Smart Str Tech 1998; 3326: 106-116.
- Copaci D, Blanco D and Moreno LE. Flexible Shape-Memory Alloy-Based Actuator: Mechanical Design Optimization According to Application. Multidisc Digit Publish Inst 2019; 8(3): 63.
- Bil C, Massey K and Abdullah EJ. Wing morphing control with shape memory alloy actuators. J Intel Mater Sys Str 2013; 24(7): 879-898.
- Hartl DJ and Lagoudas DC. Aerospace applications of shape memory alloys. Proc I Mech Eng Part G J of Aerosp Eng. 2007; 221(4): 535-552.
- Van Humbeeck J. Non-medical applications of shape memory alloys. Mater Sci Eng A 1999; 273: 134-148.
- Schetky LM. Shape memory alloy applications in space systems. Mater Design

1991; 12(1): 29-32.
- Bisaria H and Shandilya P. Experimental Study on Response Parameters of Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloy during Wire Electric Discharge Machining. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 2018; 330 (1): 3316–3324.
- Jani JM, Leary M and Subic A. Shape memory alloys in automotive applications. Trans Tech Publ 2014; 663: 248-253.
- Kahn H, Huff MA and Heuer AH. The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. J Micromech Microeng 1998; 8(3): 213.
- Sellitto A and Riccio A. Overview and future advanced engineering Applications for morphing surfaces by shape memory alloy materials. Material 2019; 12(5): 708.
- Kheirikhah MM, Rabiee S and Edalat ME. A review of shape memory alloy actuators in robotics. In Rob Socc World Cup 2010; 206-217.
- Sreekumar MNTSMZMMR, Nagarajan T, Singaperumal M, Zoppi M and Molfino R. Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots. Ind Rob An Int J 2007; 34(4): 285-294.
- Wang W and Ahn SH. Shape memory alloy-based soft gripper with variable stiffness for compliant and effective grasping. Soft rob 2017; 4(4): 379-389.
- Petrini L and Migliavacca F. Biomedical applications of shape memory alloys. J of Metall 2011.
- Mantovani D Shape memory alloys: Properties and biomedical applications. J Min Metals Mater Soc 2000; 52(10): 36-44.
- Wong Y, Kong J, Widjaja LK and Venkatraman SS. Biomedical applications of shape-memory polymers: how practically useful are they? Sci China Chem 2014; 57(4): 476-489.
- Duerig T, Pelton A and Stöckel D. An overview of nitinol medical applications. Mater Sci Eng A 1999; 273: 149-160.
- Lieva VL and Carla H. Smart clothing: a new life. Int J Cloth Sci Tech 2004; 16(1-2): 63-72.
- Hewidy MS, El-Taweel TA and El-Safty MF. Modelling the machining parameters of wire electrical discharge machining of Inconel 601 using RSM. J Mater Process Tech 2005; 169(2): 328-336.
- Yu Z, Jun T and Masanori K. Dry electrical discharge machining of cemented carbide. J Mater Process Tech 2004; 149(1-3): 353-357.
- Chiang KT and Chang FP. Optimization of the WEDM process of particle-reinforced material with multiple performance characteristics using grey relational analysis. J Mater Process Tech 2006; 180(1-3): 96-101.
- Lee SH and Li XP. Study of the effect of machining parameters on the machining characteristics in electrical discharge machining of tungsten carbide. J Mater Process Tech 2001; 115(3): 344-358.
- Ho KH, Newman ST, Rahimifard S and Allen RD. State of the art in wire electrical discharge machining (WEDM). Int J Mach Tool Manuf 2004; 44(12-13): 1247-1259.
- Abbas NM, Solomon DG and Bahari MF. A review on current research trends in electrical discharge machining (EDM). Int J Mach Tool Manuf 2007; 47(7-8): 1214-1228.
- Singh S, Maheshwari S and Pandey PC. Some investigations into the electric discharge machining of hardened tool steel using different electrode materials. J Mater Process Tech 2004; 149(1-3): 272-277.

- Abu Qudeiri JE, Mourad AHI, Ziout A, Abidi MH and Elkaseer A. Electric discharge machining of titanium and its alloys: review. Int J Adv Manuf Tech 2018; 96(1–4): 1319–1339.
- Datt M and Singh D. Optimization of WEDM Parameters Using Taguchi and ANOVA Method. Int J Current Eng Tech 2015; 5 (6): 3843–3847.
- Singh R and Singla VK. Surface Characterization of M42 Hss Treated with Cryogenic and Non-Cryogenated Brass Wire in WEDM Process. IMRF Biann Peer Rev Int Res J 2017; 5: 28-32.
- Singh R, Singla VK. Parametric Modeling for Wire Electrical Discharge Machining of M42 HSS using Untreated and Cryogenated Treated Brass Wire by using RSM. Int J Mech Prod Eng 2018; 5: 63–67.
- Pradhan MK and Das R. Recurrent neural network estimation of material removal rate in electrical discharge machining of AISI D2 tool steel. Proc I Mech E Part B J Eng Manuf 2011; 225(3): 414-421.
- Liu CC. Microstructure and tool electrode erosion in EDMed of TiN/Si3N4 composites. Mater Sci Eng A 2003; 363(1-2): 221-227.
- Tosun N and Cogun C. Analysis of wire erosion and workpiece surface roughness in wire electrical discharge machining. Proc I Mech E Part B J Eng Manuf 2003; 217(5): 633-642.
- Rasheed MS, Abidi MH, El-Tamimi AM and Al-Ahmari AM. Investigation of micro-EDM input parameters on various outputs in machining Ni-Ti shape memory alloy using full factorial design. Adv Mater Res 2013; 816: 173-179.
- Box GE, Hunter JS. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. Annals Math Stat 1957;28(1):195-241.
- Gunaraj V, Murugan N. Application of response surface methodology for predicting weld bead quality in submerged arc welding of pipes. J Mater Proc Techno 1999 ;88(1-3):266-75.
- Kwak JS. Application of Taguchi and response surface methodologies for geometric error in surface grinding process. Int J Mach Tools Manuf 2005 ;45(3):327-34.
- Yadav V, Jain VK, Dixit PM. Thermal stresses due to electrical discharge machining. Int J Mach Tools Manuf 2002; 42(8):877-88.
- Sarkar S, Ghosh K, Mitra S, Bhattacharyya B. An integrated approach to optimization of WEDM combining single-pass and multipass cutting operation. Mater Manuf Process 2010 ;25(8):799-807.

Adaptive Fading Extended Kalman Filter Based IM Drive İmproved with Feed-Forward Control of Load Torque

Rıdvan Demir[1], Recep Yıldız[2], Murat Barut[2]
[1]Electric Electronics Engineering Dept., Kayseri University, Kayseri, Turkey
[2]Electric Electronics Engineering Dept., Nigde Omer Halisdemir University, Nigde, Turkey
ridvandemir@kayseri.edu.tr, recep_yldz_@hotmail.com, mbarut@ohu.edu.tr

Abstract: In this study, the design of the speed-sensored adaptive fading extended Kalman filter (EKF) observer for field-oriented controlled (FOC) induction motor (IM) drive has been realized. By designing an adaptive fading EKF (AFEKF) observer, the rotor mechanical speed, stationary axis components of rotor fluxes, and load torque are estimated. However, the performance of the control system is sensitive to load disturbances. In order to solve this problem, the load torque estimated by the proposed AFEKF observer has been feed-forward to the speed loop in the drive system. Unlike previous studies that use stator currents in the measurement equation, the proposed AFEKF observer using the rotor angular velocity estimates the states and parameters of the IM. The performance of the proposed drive system has been tested in simulations for a wide speed range under load torques variations. The results obtained by the simulation studies prove the effectiveness of both AFEKF observer and FOC improved by feed-forward control (FFC) of load torque.
Keywords: Induction motor, Adaptive extended Kalman Filter, Observer, Estimation.

1. Introduction

Induction motors (IMs) are widely used in speed/position and torque-controlled drives due to their reliability, cost, efficiency, simplicity, and ease of manufacture. However, IM is defined as a non-linear model with unknown load inputs and parameters that vary according to operating conditions, which makes its high-performance control challenging. Thus, it is still an open area for researchers because of the increasing demand for high-performance drives (Yildiz et al., 2020). In order to solve this problem, model-based different estimation methods such as open-loop estimators (Reddy et al., 2016), artificial neural network (Wlas et al., 2008), model references adaptive system (Yang et al., 2019), extended Luenberger observer (Hasan and Husain, 2009), sliding mode observer (Aktas et al., 2020), and extended Kalman Filters (EKFs) (Demir et al., 2017; Yildiz et al., 2020) are proposed in the literature.

Unlike other model-based estimation methods, the EKFs use process and measurement noises for state and parameter estimations. Due to these advantages, EKFs are used for the state and parameters estimations in a wide range of speed including very low and zero speed. In Demir, (2019), the estimation of stationary axis components of rotor fluxes, rotor angular speed, and load torque is realized by the EKF algorithm which uses a reduced IM model. In Demir and Zerdali, (2020), stationary axis components of stator currents and rotor fluxes, rotor angular speed, and load torque are simultaneously estimated by EKF observer by using the sixth-order IM model. On the other hand, the values of the system and the measurement noise covariance matrices ($\boldsymbol{Q}$ and $\boldsymbol{R}$ respectively) affect the estimation performance of the EKF observer (Zerdali et al., 2018). These covariance matrices are generally tuned by trial-and-error method or optimization algorithms (Alsofyani et al., 2019; Zerdali and Barut, 2017), and their values are regarded as constant (Demir and Barut, 2018) in the literature. However, in order to improve the estimation performance of EKF observer, $\boldsymbol{Q}$ and $\boldsymbol{R}$

matrices are needed to be updated for operating conditions (Zerdali et al., 2018). Thus, adaptive observer approaches such as innovation-based, adaptive fading, and strong tracking EKF observers are introduced to the literature (Zerdali, 2020).

In addition to the challenges in the estimation process, the unknown load-torque has an adverse effect on the speed control loop in the IM drives. In literature, this effect is eliminated by the feed-forward control (FFC) of the estimated load torque into the speed loop (Demir and Zerdali̇, 2020; Wang et al., 2018; Zhang, 2013). In Demir and Zerdali̇, (2020), the improved FOC system with the FFC of the load torque estimated by the EKF observer has been introduced. Wang et al., (2018) uses a high-order-fast terminal sliding mode observer to estimate load torque that is used in the speed control loop. Zhang, (2013) introduces indirect FOC including the FFC of load torque that is estimated by using a sliding mode observer.

The main contribution of this study is to improve the transient state estimation and control performance of the IM drive introduced in Demir, (2019). For this aim, this paper presents an AFEKF observer to improve estimation performance, and the FFC of load torque to improve the robustness of the FOC-based IM drive against the load torque variations. The results obtained by the simulation studies prove the effectiveness of both AFEKF observer and FOC improved by feed-forward control (FFC) of load torque.

This paper is designed in six sections. Section I includes current literature and the main contribution of this paper. Section II and III present the rotor flux-based mathematical model of IM and the proposed AFEKF observer, respectively. Section IV introduces the proposed FOC-based IM drive including the FFC of load torque. Section V consists of simulation studies and results. Finally, the conclusion is presented in Section VI.

2. Mathematical model of IM

Rotor flux-based fifth-order IM model can be described by a nonlinear continuous-time system given in (1a) and (1b).

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{u}_t) + \boldsymbol{w}_t \tag{1a}$$

$$\boldsymbol{z}_t = \boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}_t) + \boldsymbol{v}_t \tag{1b}$$

where $\boldsymbol{f}$ and $\boldsymbol{h}$ are the nonlinear system and output functions, respectively; $\boldsymbol{x}_t$ and $\boldsymbol{u}_t$ are the state and control input vectors, respectively; $\boldsymbol{w}_t$ and $\boldsymbol{v}_t$ are the process noise and measurement noise, respectively.

Vectors related to the (1) are given as below:

$$\boldsymbol{x}_t = [i_{s\alpha} \quad i_{s\beta} \quad \psi_{r\alpha} \quad \psi_{r\beta} \quad \omega_m]^T$$

$$\boldsymbol{u}_t = [v_{s\alpha} \quad v_{s\beta}]^T, \qquad \boldsymbol{h} = [i_{s\alpha} \quad i_{s\beta} \quad \omega_m]^T$$

and

$$\boldsymbol{f} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{R_s}{L_\sigma} - \frac{R_r L_m^2}{L_\sigma L_r^2}\right) i_{s\alpha} + \frac{R_r L_m}{L_\sigma L_r^2}\psi_{r\alpha} + \frac{L_m p_p}{L_\sigma L_r}\omega_m \psi_{r\beta} + \frac{v_{s\alpha}}{L_\sigma} \\ -\left(\frac{R_s}{L_\sigma} - \frac{R_r L_m^2}{L_\sigma L_r^2}\right) i_{s\beta} + \frac{R_r L_m}{L_\sigma L_r^2}\psi_{r\beta} - \frac{L_m p_p}{L_\sigma L_r}\omega_m \psi_{r\alpha} + \frac{v_{s\beta}}{L_\sigma} \\ \frac{R_r L_m}{L_r} i_{s\alpha} - \frac{R_r}{L_r}\psi_{\mathrm{r}\alpha} - p_p \omega_m \psi_{r\beta} \\ \frac{R_r L_m}{L_r} i_{s\beta} - \frac{R_r}{L_r}\psi_{r\beta} + p_p \omega_m \psi_{r\alpha} \\ \frac{3 p_p L_m}{2 J_t L_r}\left(\psi_{r\alpha} i_{s\beta} - \psi_{r\beta} i_{s\alpha}\right) - \frac{B_t}{J_t}\omega_m - \frac{\tau_l}{J_t} \end{bmatrix}$$

where $i_{s\alpha}$ and $i_{s\beta}$ are stator stationary axis component of stator currents; $v_{s\alpha}$ and $v_{s\beta}$ are stator stationary axis component of stator voltages; $\psi_{r\alpha}$ and $\psi_{r\beta}$ are stator stationary axis components of rotor fluxes; L_s and L_r are the stator and rotor inductances, respectively; R_s and R_r are the stator and rotor resistances, respectively; L_m and $L_\sigma \triangleq \sigma L_s \triangleq L_s - L_m^2/Lr$ are the mutual and leakage inductances, respectively; ω_m is the rotor angular velocity; p_p is the pole pairs; τ_l is the load torque; J_t and B_t are the total inertia and friction of both motor and load, respectively.

3. AFEKF Observer

In order to perform simultaneous estimation of ω_m, $\psi_{r\alpha}$, $\psi_{r\beta}$, and τ_l including viscous friction term ($B_t\omega_m$), the fifth-order IM model given in (1) is extended by τ_l considered as a constant parameter. With the aim of computational burden minimization, the equations associated with $i_{s\alpha}$ and $i_{s\beta}$ are extracted from the extended IM model, and only the measured ω_m value used in the measurement equation. Therefore, the measured $i_{s\alpha}$ and $i_{s\beta}$ values are directly used in the AFEKF observer. Thus, the vectors of the reduced IM model used in the proposed AFEKF observer is obtained as follows (Demir, 2019):

$$\boldsymbol{x}_{o,t} = [\omega_m \quad \psi_{r\alpha} \quad \psi_{r\beta} \quad \tau_l\ ]^T,$$

$$\boldsymbol{u}_{o,t} = [v_{s\alpha} \quad v_{s\beta}]^T,\ \boldsymbol{h}_o = [\omega_m],$$

and

$$\boldsymbol{f}_o = \begin{bmatrix} \frac{3 p_p L_m}{2 J_t L_r}\left(\psi_{r\alpha} i_{s\beta} - \psi_{r\beta} i_{s\alpha}\right) - \frac{\tau_l}{J_t} \\ \frac{R_r L_m}{L_r} i_{s\alpha} - \frac{R_r}{L_r}\psi_{r\alpha} - p_p \omega_m \psi_{r\beta} \\ \frac{R_r L_m}{L_r} i_{s\beta} - \frac{R_r}{L_r}\psi_{r\beta} + p_p \omega_m \psi_{r\alpha} \\ 0 \end{bmatrix}.$$

With the help of the forward Euler approximation in (2), the discretized reduced IM model used in AFEKF can be derived as in (3).

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t \approx \frac{\boldsymbol{x}_{k+1} - \boldsymbol{x}_k}{T} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{x}_{o,k+1} = \boldsymbol{I}_{4\times 4} \times \boldsymbol{x}_{o,k} + T \times \boldsymbol{f}_o \tag{3}$$

where $\boldsymbol{I}$ and T are the identity matrix and the sampling time, respectively.

The general equations of the AFEKF observer are as follows:

1. Linearization step:

$$\boldsymbol{F}_{k+1|k} = \frac{\partial f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{u})}{\partial \boldsymbol{x}}|_{\boldsymbol{x}=\widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1}} \quad (4)$$

2. Time update:

$$\widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1}^{-} = \boldsymbol{f}(\widehat{\boldsymbol{x}}_k, \boldsymbol{u}_{k+1}) \quad (5)$$

$$\boldsymbol{v}_{k+1} = \boldsymbol{z}_{k+1} - \boldsymbol{H}_{k+1}\widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1}^{-} \quad (6)$$

$$\boldsymbol{C}_0 = \begin{cases} \frac{\boldsymbol{v}_0\boldsymbol{v}_0^T}{2}, & k = 0 \\ \frac{\lambda_k \boldsymbol{v}_k\boldsymbol{v}_k^T}{1+\lambda_k}, & k \geq 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$\boldsymbol{N}_{k+1} = \boldsymbol{C}_0 - \boldsymbol{R} - \boldsymbol{H}\boldsymbol{Q}_k\boldsymbol{H}^T \quad (8)$$

$$\boldsymbol{M}_{k+1} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{F}_{k+1}\boldsymbol{P}_k\boldsymbol{F}_{k+1}^T\boldsymbol{H}^T \quad (9)$$

$$\lambda_{k+1} = max\left\{1, \frac{tr[\boldsymbol{N}_k]}{tr[\boldsymbol{M}_k]}\right\} \quad (10)$$

$$\boldsymbol{P}_{k+1}^{-} = \lambda_{k+1}\boldsymbol{F}_{k+1}\boldsymbol{P}_k\boldsymbol{F}_{k+1}^T + \boldsymbol{Q} \quad (11)$$

3. Measurement update:

$$\boldsymbol{K}_{k+1} = \boldsymbol{P}_{k+1}^{-}\boldsymbol{H}_{k+1}^T[\boldsymbol{H}_{k+1}\boldsymbol{P}_{k+1}^{-}\boldsymbol{H}_{k+1}^T + \boldsymbol{R}]^{-1} \quad (12)$$

$$\widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1} = \widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1}^{-} + \boldsymbol{K}_{k+1}\boldsymbol{v}_{k+1} \quad (13)$$

$$\boldsymbol{P}_{k+1} = \boldsymbol{P}_{k+1}^{-} - \boldsymbol{K}_{k+1}\boldsymbol{H}_{k+1}\boldsymbol{P}_{k+1}^{-} \quad (14)$$

On the contrary to the conventional EKF, the AFEKF observer uses (6)-(10) to calculate the optimum fading factor for each iteration. In (4)-(14), $\boldsymbol{F}_{k+1|k}$ represents linearized non-linear model; $\widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1}^{-}$ and $\widehat{\boldsymbol{x}}_{k+1}$ are priori and the posteriori state and parameter estimations, respectively; $\boldsymbol{P}_{k+1}^{-}$ and $\boldsymbol{P}_{k+1}$ are the priori and the posteriori covariance matrices, respectively; λ_k is optimum fading factor; $tr[\cdot]$ is the trace of matrix; $\boldsymbol{K}_{k+1}$ is the Kalman gain; $\boldsymbol{Q}$ and $\boldsymbol{R}$ are the covariance matrix of the system and measurement noise, respectively (Zerdali et al., 2018).

4. Speed-sensored FOC-based IM drive improved with FFC of load torque

The proposed speed-sensored FOC-based IM drive improved with FFC of load torque is illustrated in a detailed manner in Fig. 1 (Demir and Zerdali, 2020). As it can be seen from Fig. 1, load torque estimated by the AFEKF observer is not only used to obtain robust estimation performance under the load variations but also used to improve the proposed IM drive performance with the help of FFC in the speed control loop. The $\psi_{r\alpha}$ and $\psi_{r\beta}$ required for speed-sensored FOC of the IM are provided by the proposed AFEKF observer using measured $v_{s\alpha}$, $v_{s\beta}$, $i_{s\alpha}$, $i_{s\beta}$, and ω_m. In Fig.1, all controllers

represent trial-and-error method based tuned conventional PI controllers, and $\hat{\theta}_{rf}$ refers to the angular position of rotor flux according to the stator stationary axis.

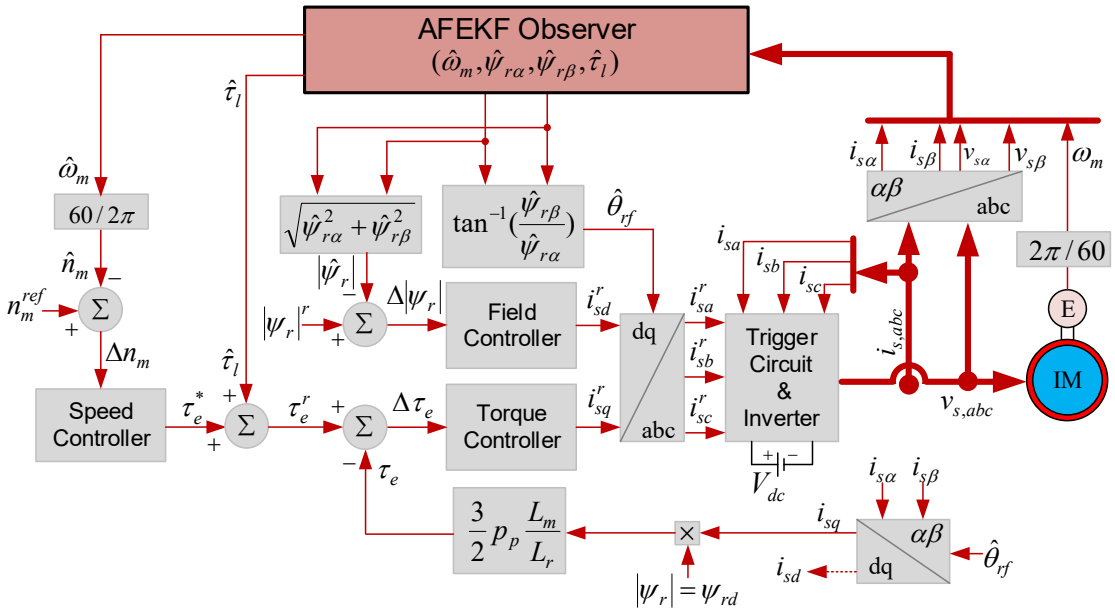


Figure 1. The block diagram for the proposed speed-sensored FOC based IM drive improved with FFC of load torque

5. Simulation Results

In order to test the robustness of the proposed IM drive given in Fig. 1, it is implemented in Matlab/Simulink for simulation studies. The rated values and parameters of the IM used in simulations are presented in Table 1 which contains the same values as previous studies (Demir, 2019) to demonstrate the superiority of both the proposed AFEKF and IM drive. In performance tests, both the noise covariance matrices ($\boldsymbol{Q}$ and $\boldsymbol{R}$) and the initial error covariance matrix ($\boldsymbol{P_0}$) of the proposed AFEKF are determined by the trial-and-error method and chosen as in diagonal form to decrease the number of elements requiring to be determined. The $\boldsymbol{P_0}$, $\boldsymbol{Q}$, and $\boldsymbol{R}$ matrices used in tests are presented below. Moreover, T is chosen as $100\ \mu s$.

$$\boldsymbol{Q} = diag\{\,10^{-3}\ \ 10^{-10}\ \ 10^{-10}\ \ 10^{-3}\}$$

$$\boldsymbol{R} = diag\{\,10^{-1}\}$$

$$\boldsymbol{P}_0 = diag\{10\ \ 10\ \ 10\ \ 10\}$$

Table 2 Rated values and parameters for IM used in simulations

$\boldsymbol{P}$ [kW]	$\boldsymbol{f}$ [Hz]	$\boldsymbol{V}$ [V]	$\boldsymbol{I}$ [A]	$\boldsymbol{p_p}$	$\boldsymbol{n_{mn}}$ [r/min]
3	50	380	6.9	2	1430
$\boldsymbol{\tau_{ln}}$ [N.m]	R_{sn} [Ω]	R_{rn} [Ω]	L_{sn} [H]	L_{rn} [H]	L_{mn} [H]
20	2.283	2.133	0.2311	0.2311	0.22

For the simulation-based performance tests, a challenging scenario, given in Fig.2, that contains high, low, and zero speed operations of the IM is generated to confirm the effectiveness of the proposed IM drive. In this scenario, by changing the load torque value applied to IM from zero to its rated value or vice versa, it is aimed to demonstrate the robustness of the AFEKF observer, which uses the calculated optimum fading factor, under the transient conditions. Obtained simulation results for the proposed IM drive and estimation errors for the proposed AFEKF observer are given in Fig. 3 and 4, respectively. In Fig. 2 and 3, " $.^{ref}$ " and "$\hat{.}$" represent the applied reference variations to the drive system and estimated values, respectively. In Fig. 4, " $e_{(*)}$ " indicates the difference between the measured and estimated values except for " $e_{|\vec{\psi}_r|}$ " which means the difference between the reference and estimated value.

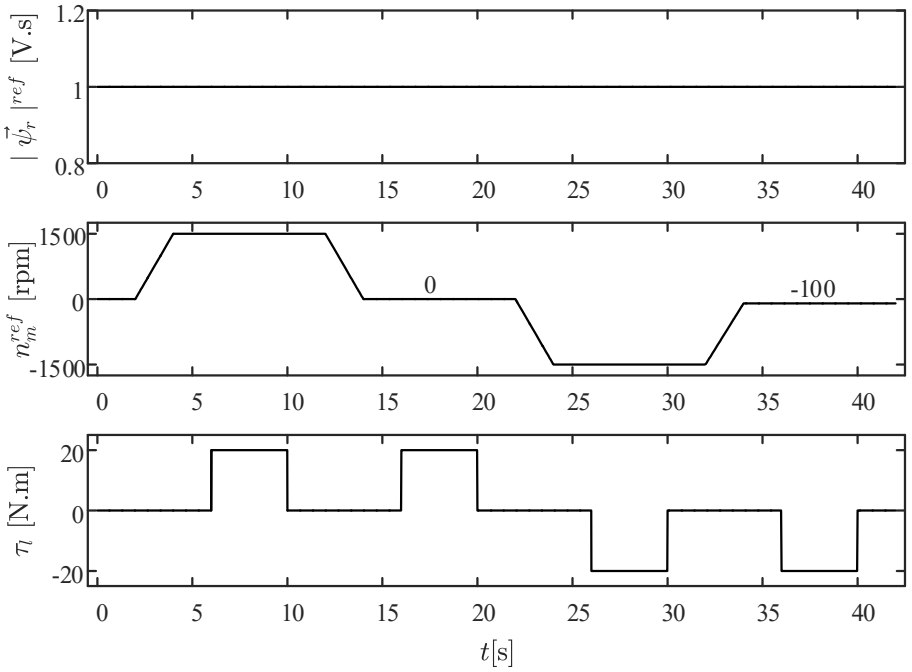


Figure 2. Variations of $|\vec{\psi}_r|^{ref}$, n_m^{ref}, and τ_l for simulation tests of IM drive

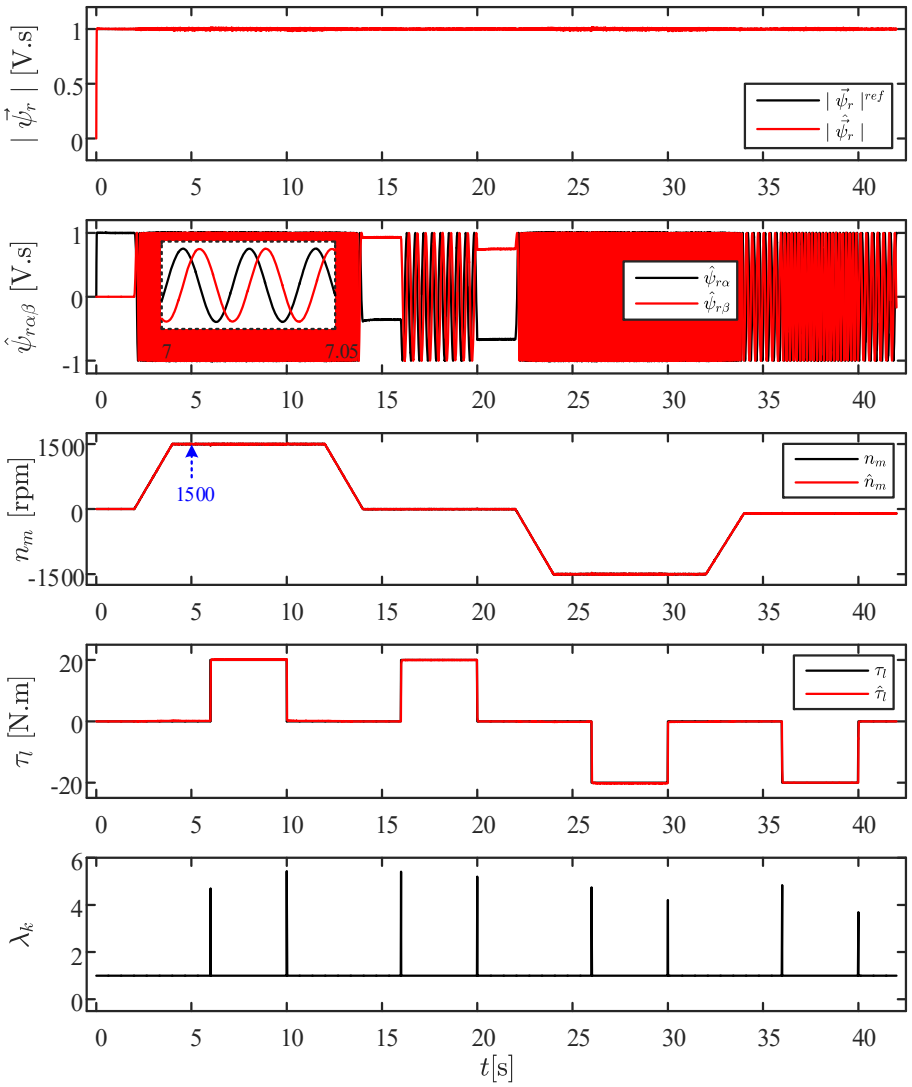


Figure 3. The simulation results of the AFEKF based IM drive

Evaluating the simulation results given in Fig. 3 and 4 for the generated challenging scenario, the following remarks can be made:

- Despite initial conditions for estimated states and parameters in the proposed AFEKF observer are chosen as zero, it is clear that the estimated state and parameter values converge to their actual ones in a swift manner.
- Even though the high performance of the trial-and-error method based determined $\boldsymbol{Q}$ and $\boldsymbol{R}$ matrices makes $\lambda = 1$ in steady-state operation, transients based on the τ_l variations lead to $\lambda > 1$ in AFEKF. The bigger λ value results in quicker convergence and even can be a solution to the divergence problem as it is emphasized in Zerdali et al., (2018). Therefore, the proposed AFEKF observer and thus the proposed IM drive has a robust performance for τ_l variations as in Fig.3 and 4.

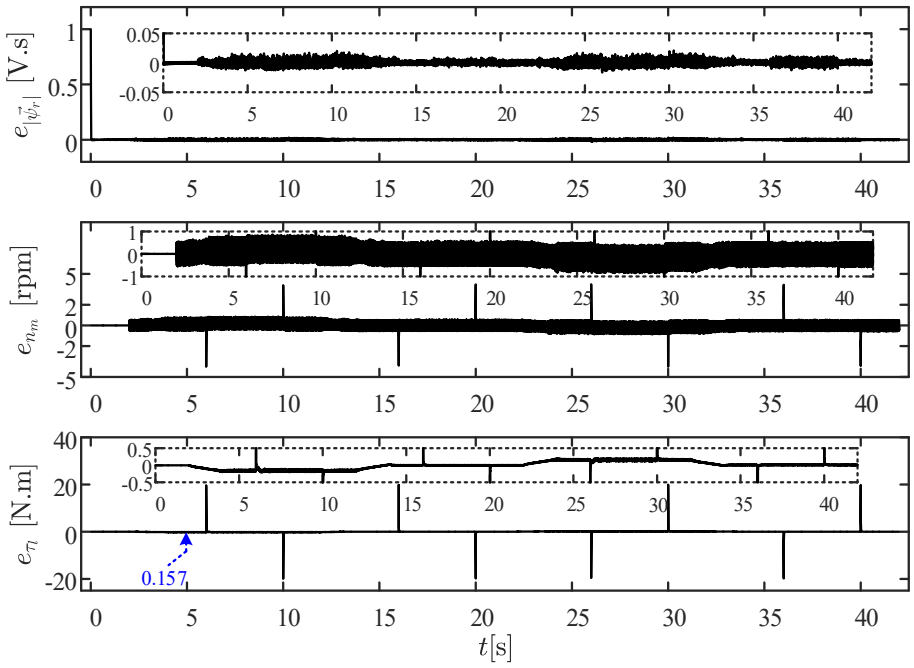


Figure 4. Simulation results for estimations and tracking errors

- Since the proposed FOC-based IM drive contains the FFC of load torque that is a method used to improve the control performance of the drive system under τ_l variations as in Demir and Zerdali, (2020), it has satisfactory performance against the challenging variations in the scenario.
- In the simulation tests, the DC condition is performed for different time intervals to force IM drive. However, simulation results show that both the proposed AFEKF and IM drive can easily handle this challenge.
- The speed depended bias in e_{τ_l} represents the viscous friction term estimated in the load torque due to the lack of viscous friction term in the model used in the AFEKF observer. This term can be calculated as below:

$$e_{\tau_l} \cong -B_t \times \omega_m(5.01\ [s])$$

$$-0.157 \cong -0.001 \times \frac{1500 * 2 * \pi}{60}$$

$$-0.157 \cong -0.15707$$

6. Conclusion

In this paper, speed-sensored FOC-based IM drive system has been designed and verified in simulation tests including a wide speed range. In order to obtain ω_m, $\psi_{r\alpha}$, $\psi_{r\beta}$, and τ_l states and parameters required for the proposed IM drive, an AFEKF observer has been designed. The proposed AFEKF has satisfactory estimation performance for both steady-state and transient conditions due to the optimum fading factor calculation at each iteration. Moreover, the FFC of load torque is performed to increase the robustness of the control system. Simulation results demonstrate the

effectiveness of both the proposed AFEKF and the FOC-based IM drive system for zero, low and high-speed operations under the load torque variations.

References

- Aktas, M., Awaili, K., Ehsani, M. and Arisoy, A. (2020). Direct torque control versus indirect field-oriented control of induction motors for electric vehicle applications. Eng. Sci. Technol. Int. J. 23(5), pp. 1134–1143.
- Alsofyani, I. M., Idris, N. R. N. and Lee, K.-B. (2019). Impact of Observability and Multi-objective Optimization on the Performance of Extended Kalman Filter for DTC of AC Machines. J. Electr. Eng. Technol. 14, pp. 231–242.
- Demir, R. 2019. State and Parameter Estimation for Speed-sensored Direct Vector Controlled Induction Motor Drives. In: International Turkic World Congress on Science and Engineering. Nigde, Turkey, pp. 867–875. Available at: https://ohu.edu.tr/utufem/sayfa/ozet-ve-bildiri-kitabi
- Demir, R. and Barut, M. (2018). Novel hybrid estimator based on model reference adaptive system and extended Kalman filter for speed-sensorless induction motor control. Trans. Inst. Meas. Control 40(13), pp. 3884–3898.
- Demir, R., Barut, M., Yildiz, R., Inan, R. and Zerdali, E. (2017). EKF based rotor and stator resistance estimations for direct torque control of Induction Motors. In: 2017 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM) 2017 Intl Aegean Conference on Electrical Machines and Power Electronics (ACEMP). Brasov, Romania, pp. 376–381. Available at: https://doi.org/10.1109/OPTIM.2017.7974999
- Demir, R. and Zerdali̇, E. (2020). Improved Speed-Sensorless Field-Oriented Controlled Induction Motor Drive With Feed-Forward Control of Load Torque. In: 2. International Turkic World Congress on Science and Engineering (TURK-COSE 2020). Nur-Sultan, Kazakhstan, pp. 525–532. Available at: https://www.ohu.edu.tr/turk-cose-tr-2020/manset/22712
- Hasan, S. M. N. and Husain, I. (2009). A Luenberger–Sliding Mode Observer for Online Parameter Estimation and Adaptation in High-Performance Induction Motor Drives. IEEE Trans. Ind. Appl. 45(2), pp. 772–781.
- Reddy, C. U., Prabhakar, K. K., Singh, A. K. and Kumar, P. (2016). Flux estimation in DTC for wide speed range. In: 2016 IEEE Power and Energy Society General Meeting (PESGM). Boston, MA, USA, pp. 1–5. Available at: https://doi.org/10.1109/PESGM.2016.7741637
- Wang, B., Luo, C., Yu, Y., Wang, G. and Xu, D. (2018). Antidisturbance Speed Control for Induction Machine Drives Using High-Order Fast Terminal Sliding-Mode Load Torque Observer. IEEE Trans. Power Electron. 33(9), pp. 7927–7937.
- Wlas, M., Krzeminski, Z. and Toliyat, H. A. (2008). Neural-Network-Based Parameter Estimations of Induction Motors. IEEE Trans. Ind. Electron. 55(4), pp. 1783–1794.
- Yang, S., Ding, D., Li, X., Xie, Z., Zhang, X. and Chang, L. (2019). A Decoupling Estimation Scheme for Rotor Resistance and Mutual Inductance in Indirect Vector Controlled Induction Motor Drives. IEEE Trans. Energy Convers. 34(2), pp. 1033–1042.
- Yildiz, R., Barut, M. and Demir, R. (2020). Extended Kalman filter based estimations for improving speed-sensored control performance of induction motors. IET Electr. Power Appl. 14(12), pp. 2471–2479.

- Zerdali, E. (2020). A Comparative Study on Adaptive EKF Observers for State and Parameter Estimation of Induction Motor. IEEE Trans. Energy Convers. 35(3), pp. 1443–1452.
- Zerdali, E. and Barut, M. (2017). The Comparisons of Optimized Extended Kalman Filters for Speed-Sensorless Control of Induction Motors. IEEE Trans. Ind. Electron. 64(6), pp. 4340–4351.
- Zerdali, E., Yildiz, R., Inan, R., Demir, R. and Barut, M. (2018). Adaptive Fading Extended Kalman Filter Based Speed-Sensorless Induction Motor Drive. In: 2018 XIII International Conference on Electrical Machines (ICEM). Alexandroupoli, Greece pp. 1367–1373. Available at: https://doi.org/10.1109/ICELMACH.2018.8507168
- Zhang, X. (2013). Sensorless Induction Motor Drive Using Indirect Vector Controller and Sliding-Mode Observer for Electric Vehicles. IEEE Trans. Veh. Technol. 62(7), pp. 3010–3018.

Asenkron Motorun Durum ve Parametre Kestirimi İçin Karma Uyarlamalı Genişletilmiş Kalman Filtresinin Tasarımı

Gizem Özkurt[1], Emrah Zerdali[2]
[1] Niğde Ömer Halisdemir University, Electrical and Electronics Engineering Dept., Turkey
[2] Ege University, Electrical and Electronics Engineering Dept., Turkey
gizemozkurt@outlook.com.tr, emrah.zerdali@ege.edu.tr

Özet: ASM'lerin durum/parametre kestirimi bu makinelerin yüksek başarımlı kontrolü ve hız-algılayıcısız kontrolü için önem arz etmektedir. Genişletilmiş Kalman filtresi (GKF) sistem ve ölçme gürültülerini de hesaba katarak durum/parametre kestirimine olasıl bir yaklaşım sunmaktadır. Bununla birlikte, GKF ile en iyi kestirimlerin gerçekleştirebilmesi için ASM'ye ait hem dinamik hem de istatiksel model parametrelerinin bilgilerine eksiksiz ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bilgilerin çoğu uygulamada bilinmemesi veya kısmen bilinmesi geleneksel GKF'lerin başarımını düşürmektedir. ASM'nin durum/parametre kestiriminde, eksik sistem ve ölçüm gürültü kovaryansları filtreleme başarımı üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Bu sorunun üstesinden gelmek için uyarlamalı GKF yöntemleri önerilmiştir. Bununla birlikte, mevcut uyarlama yapıları ile ilgili literatürde belirtilen sıkıntılar bu yöntemlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu tez çalışmasında, literatürde mevcut olan uyarlama yöntemlerinin üstünlüklerini bir araya getiren karma bir uyarlama yapısının tasarımı gerçekleştirilmiştir. Önerilen karma uyarlamalı GKF gözlemleyicisi ASM'nin durum/parametre kestirim sorununa uygulanarak başarımı test edilmiştir. Önerilen yöntem hem benzetim hem de deneysel çalışmalarla doğrulanmıştır.
Anahtar Kelimeler: Asenkron motor, uyarlamalı Kalman filtresi, durum ve parametre kestirimi

1. Giriş

Asenkron motorlar (ASM'ler) kolay üretilebilmesi, az bakım gerektirmesi, maliyetinin ucuz olması, fırça-kolektör takımının olmaması, tek fazlı ve çok fazlı üretilebilmeleri, vb. özellikleri sayesinde endüstride en yaygın kullanılan tahrik makineleridir. Diğer taraftan, zamanla değişen elektriksel ve mekanik parametrelere ve bilinmeyen bozucu girişlere sahip yüksek dereceden doğrusal olmayan bir modele sahip olması bu motorların yüksek başarımlı kontrolünü zorlaştırmaktadır (Barut, 2010). Vektör kontrol yöntemleri olan alan yönlendirmeli kontrol (AYK), doğrudan moment kontrolü (DMK), ve model öngörülü kontrol (MÖK) yüksek kontrol başarımının gerekli olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır (Casadei vd., 2002). AYK, DMK ve MÖK yöntemlerinin gerçekleştirilebilmesi için hız ve/veya akı bilgisine ihtiyaç vardır ve bu değişkenler ek algılayıcılar kullanılarak ölçülebilmektedir. Bu algılayıcıların dahil edilmesi sürücü sisteminin donanım karmaşıklığının yanı sıra maliyetinin ve boyutunun da artmasına neden olmaktadır (Barut vd., 2008). Bu olumsuzlukların üstesinden gelmek amacıyla, literatürde bu değişkenler ölçülmek yerine kestirme yoluna gidilmektedir ve bu çeşit kontrol yöntemi "hız-algılayısız kontrol" olarak adlandırılmaktadır. Hız-algılayıcısız kontrol yöntemleri de kendi içerisinde iki kısma ayrılmaktadır (Holtz, 2002): işaret ekleme yöntemleri ve model temelli yöntemler. Literatürde Model reference adaptif sistemler, uyarlamalı tam dereceli gözlemleyiciler, kayma-kipli gözlemleyiciler, genişletilmiş Luenberger gözlemleyicisi ve genişletilmiş Kalman filtresi (GKF) gibi çeşitli model-temelli kestirim yöntemleri önerilmiştir (Mohan vd., 2020). Diğer model temelli yöntemlerin aksine, Kalman filtreleme (KF) yöntemleri sistem ve ölçüm gürültülerini de hesaba katarak durum/parametre kestirimine olasıl bir yaklaşım sunmaktadır (Yıldız vd., 2020). Sistem ve ölçüm gürültülerinin hesaba katılması bu

yöntemin gürültülü ölçümler altında iyi kestirim başarımına sahip olmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu yöntemin ASM'lerin durum/parametre kestiriminde yaygın olarak tercih edilmesinin nedeni ölçülen akım, gerilim ve hız bilgilerinin gürültülü olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, KF ile optimal kestirimlerin gerçekleştirebilmesi için ASM'ye ait hem dinamik hem de istatiksel model parametrelerinin bilgilerine eksiksiz ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu bilgiler çoğu uygulamada ya bilinmemekte ya da kısmen bilinmektedir (Zerdali, 2020). Sonuç olarak, tamamlanmamış dinamik veya ölçüm denklemine sahip olasıl sistem nedeniyle KF'nin başarımı düşmektedir. Eksik dinamik denklemin nedeni, eksik işlem gürültü kovaryansı, bilinmeyen giriş biası veya eksik model katsayıları iken, ölçüm gürültüsü kovaryansı veya bilinmeyen ölçüm biası eksik dinamik denkleme neden olmaktadır. Geleneksel KF algoritmalarındaki bu olumsuzluğun üstesinden gelebilmek için, eksik dinamik ve/veya ölçüm denklemlerinin etkisini çevrimiçi telafi edebilen çoklu-model temelli, kovaryans ölçeklendirmesi temelli (Yin vd., 2019, 2017; Zerdali vd., 2021) ve yenilik temelli (Zerdali, 2019) çeşitli uyarlanabilir GKF'ler (UGKF'ler) önerilmiştir. Bu yöntemler ASM'lerin durum/parametre kestirimi açısından değerlendirildiğinde, çoklu-model temelli GKF'lerin işlem yükünün çok fazla olması bu yöntemin gerçek-zamanlı uygulamalardaki kullanımını kısıtlamaktadır (Yin vd., 2019). Kovaryans ölçeklendirme yöntemleri kendi içerisinde tekli ve çoklu unutma faktörüne sahip olması bakımından iki kısma ayrılmaktadır. Tek unutma faktörüne sahip GKF'ler unutma faktörlü GKF (UFGKF) (Zerdali vd., 2021) olarak adlandırılırken, çoklu unutma faktörüne sahip olanlar güçlü izleme GKF (GİGKF) (Yin vd., 2019, Yin vd., 2017) olarak adlandırılmaktadır. GİGKF algoritması, UFGKF algoritmasının genişletilmiş hali olmasına rağmen, KF eşitliklerindeki simetrinin bozulmasından dolayı işlem yükünü oldukça fazla artırmaktadır. Ayrıca, UFGKF ve GİGKF algoritmaları geleneksel GKF algoritmaları gibi ön tanımlı gürültü kovaryans matrislerine ihtiyaç duymaktadırlar. Bununla birlikte yeniliğe dayalı GKF (YDGKF) algoritması ön tanımlı gürültü kovaryans matrislerine ihtiyaç duymaz ve bu matrislerin tam kestirimini gerçekleştirmektedir (Zerdali, 2019; Zerdali, 2020). Bu yöntem, hareketli bir pencere üzerinden gürültü kovaryanslarını kestirmektedir ve en uygun pencere boyutunun seçimi ile ilgili sorunlara sahiptir (Zerdali, 2020). Artan pencere boyutu ile sürekli-halde kestirimlerdeki dalgalanmalar azalırken, geçici-halde yakınsama hızı düşmekte ve işlem yükü artmaktadır. Azalan pencere boyu ile geçici-hallerde gerçek değerlere daha hızlı yakınsarken, sürekli-halde kestirimlerdeki dalgalanmalar artmakta ve işlem yükü azalmaktadır. Literatürde, bu yöntemlerden UFGKF, GİGKF ve YDGKF'yi ASM'lerin durum/parametre kestirimi için karşılaştıran bir çalışmada (Zerdali, 2020) kötü ayarlanmış gürültü kovaryans matrisleri altında geleneksel GKF algoritmalarının başarımının düştüğü ve uyarlanabilir GKF yöntemleri ile bu sorunun üstesinden gelinebileceği vurgulanmıştır. Ayrıca, YDGKF'deki hareketli pencere boyutunun seçimi ve pencere boyutunun neden olduğu yakınsama hızının düşmesi ile ilgili sıkıntılar belirtilerek, kovaryans ölçeklendirme yöntemlerinin, özellikle UFGKF'nin, ASM'nin durum/parametre kestirimi için en iyi seçenek olduğu vurgulanmıştır.

Bu çalışmada, UFGKF ve GİGKF algoritmalarındaki ön tanımlı gürültü kovaryans matrisi gereksinimi ile YDGKF algoritmalarındaki pencere boyutundan kaynaklanan sıkıntıları ortadan kaldırarak, bu algoritmaların üstünlüklerini bir araya getiren karma bir UGKF algoritması önerilmektedir. Önerilen karma UGKF'nin başarımının doğrulanması amacıyla, bu gözlemleyiciye ait sonuçlar UFGKF ve GİGKF'ye ait sonuçlar ile benzetim çalışmaları altında karşılaştırılmıştır.

2. Uyarlamalı Kalman Filtresinin Tasarımı

Bu bölümde, öncelikle ASM'ye ait dinamik model verilecektir. Daha sonra, geleneksel GKF algoritması ve mevcut UGKF algoritmalarına ait detaylar sunulacaktır. Son olarak, önerilen karma UGKF'nin tasarım aşamaları tanıtılacaktır.

2.1 Asenkron Motorun Genişletilmiş Dinamik Modeli

Asenkron motorun stator duran eksen takımındaki rotor akısı tabanlı altıncı dereceden modeli aşağıdaki genel biçimde verilebilir (Zerdali vd., 2021):

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{u}_t) + \boldsymbol{w}_t \tag{1a}$$

$$\boldsymbol{z}_t = \boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}_t) + \boldsymbol{v}_t \tag{1b}$$

Burada $\boldsymbol{x}_t$ durum vektörünü, $\boldsymbol{f}$ durum ve girişlerin doğrusal olmayan fonksiyonunu, $\boldsymbol{u}_t$ giriş vektörünü, $\boldsymbol{h}$ çıkış fonksiyonunu, $\boldsymbol{H}$ ölçüm matrisini, $\boldsymbol{w}_t$ ve $\boldsymbol{v}_t$ sırasıyla sistem ve ölçüm gürültüsünü ifade etmektedir.

Eşitlik (1a) ve (1b)'de yer alan vektörlere ait detaylar ise şu şekildedir:

$$\boldsymbol{x}_t = [i_{s\alpha} \quad i_{s\beta} \quad \psi_{r\alpha} \quad \psi_{r\beta} \quad \omega_m \quad \tau_l]^T,\ \boldsymbol{u}_t = [v_{s\alpha} \quad v_{s\beta}]^T,\ \boldsymbol{h}(x_t) = [\, i_{s\alpha} \quad i_{s\beta}]^T$$

ve

$$\boldsymbol{f}(x_t, u_t) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{T_\sigma}\mathrm{i}_{s\alpha} + \frac{k_r}{T_r L_\sigma}\psi_{r\alpha} + \frac{k_r}{L_\sigma}p_p\omega_m\psi_{r\beta} + \frac{v_{s\alpha}}{L_\sigma} \\ -\frac{1}{T_\sigma}\mathrm{i}_{s\beta} + \frac{k_r}{L_\sigma T_r}\psi_{r\beta} - \frac{k_r}{L_\sigma}p_p\omega_m\psi_{r\alpha} + \frac{v_{s\beta}}{L_\sigma} \\ \frac{L_m}{T_r}i_{s\alpha} - \frac{1}{T_r}\psi_{r\alpha} - p_p\omega_m\psi_{r\beta} \\ \frac{L_m}{T_r}i_{s\beta} - \frac{1}{T_r}\psi_{r\beta} + p_p\omega_m\psi_{r\alpha} \\ \frac{3}{2}k_r\frac{p_p}{J_t}\left(\psi_{r\alpha}\mathrm{i}_{s\beta} - \psi_{r\beta}\mathrm{i}_{s\alpha}\right) - \frac{\tau_l}{J_t} \\ 0 \end{bmatrix}$$

Burada;

$k_r = \frac{L_m}{L_r}$, $R_\sigma = R_s + k_r^2 R_r$, $T_\sigma = \frac{L_\sigma}{R_\sigma}$'dir.

Yukarıda elde edilen sürekli zamanlı model, birinci dereceden ileri Euler yaklaşımı

$$\dot{\boldsymbol{x}}_t \approx \frac{\boldsymbol{x}_{k+1} - \boldsymbol{x}_k}{T} \tag{2}$$

kullanılarak ayrıklaştırılabilir. Ayrıklaştırılmış ASM modeli Eşitlik (3)'te verilmektedir.

$$\boldsymbol{x}_{k+1} = \boldsymbol{I}_{6\times 6} \cdot \boldsymbol{x}_{k+1} + \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_t, \boldsymbol{u}_t) \cdot T \tag{3}$$

2.2 Geleneksel Kalman Filtresi

ASM'nin durum ve/veya parametre kestirimi için kullanılan GKF'ye ait adımlar aşağıdaki gibi verilebilir (Zerdali vd., 2021):

1) Doğrusallaştırma adımı:

$$\boldsymbol{F}_{k+1|k} = \left.\frac{\partial \boldsymbol{f}_k(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}_k)}{\partial \boldsymbol{x}}\right|_{\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}_k} \quad (4)$$

2) Başlatma adımı:

$$\widehat{\boldsymbol{x}}_{\boldsymbol{0}} = E[\boldsymbol{x}_0] \quad (5)$$

$$\boldsymbol{P}_0 = E[(\boldsymbol{x}_0 - \widehat{\boldsymbol{x}}_0)(\boldsymbol{x}_0 - \widehat{\boldsymbol{x}}_0)^T] \quad (6)$$

3) Zaman güncellemesi:

$$\widehat{\boldsymbol{x}}_k^- = \boldsymbol{f}_k(\widehat{\boldsymbol{x}}_{k-1}, \boldsymbol{u}_k) \quad (7)$$

$$\boldsymbol{P}_k^- = \boldsymbol{F}_{k|k-1}\boldsymbol{P}_{k|k-1}\boldsymbol{F}_{k|k-1}^T + \boldsymbol{Q}_{k-1} \quad (8)$$

4) Ölçüm güncellemesi:

$$\boldsymbol{K}_k = \boldsymbol{P}_k^- \boldsymbol{H}^T[\boldsymbol{H}\boldsymbol{P}_k^- \boldsymbol{H}^T + \boldsymbol{R}_k]^{-1} \quad (9)$$

$$\widehat{\boldsymbol{x}}_k = \widehat{\boldsymbol{x}}_k^- + \boldsymbol{K}_k(\boldsymbol{z}_k - \boldsymbol{H}\widehat{\boldsymbol{x}}_k^-) \quad (10)$$

$$\boldsymbol{P}_k = (\boldsymbol{I} - \boldsymbol{K}_k\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{P}_k^- \quad (11)$$

2.3 Unutma Faktörlü Genişletilmiş Kalman Filtresi

GKF gözlemcisinden farklı olarak, UFGKF gözlemcisi, tamamlanmamış dinamik eşitliğinin olumsuz etkisini, Eşitlik (12)'deki hata kovaryans matrisini bir unutma faktörü ile çarparak telafi eder. Bu şekilde, filtreleme sürecinde eski verilerin ağırlığı azaltılmaktadır (Zerdali, 2020; Zerdali vd., 2021):

$$\boldsymbol{P}_k^- = \lambda_k\,(\boldsymbol{F}_{k|k-1}\boldsymbol{P}_{k-1}\boldsymbol{F}_{k|k-1}^T + \boldsymbol{Q}_{k-1}) \quad (12)$$

Optimal unutma faktörü aşağıdaki varsayımlar altında $\boldsymbol{Q}_k$, $\boldsymbol{R}_k$ ve $\boldsymbol{P}_0$ pozitif tanımlıdır. Ölçüm matrisi $\boldsymbol{H}$ tam dereceli matristir.

Şu şekilde elde hesaplanabilir:

$$\lambda_k = max\left\{1, \frac{tr[\boldsymbol{N}_k]}{tr[\boldsymbol{M}_k]}\right\} \quad (13)$$

$\boldsymbol{M}_k$ ve $\boldsymbol{N}_k$ matrisleri aşağıdaki gibidir:

$$\boldsymbol{M}_k = \boldsymbol{H}\boldsymbol{F}_{k|k-1}\boldsymbol{P}_{k-1}\boldsymbol{F}_{k|k-1}^T\boldsymbol{H}^T \quad (14)$$

$$\boldsymbol{N}_k = \boldsymbol{C}_0 - \boldsymbol{R}_k - \boldsymbol{H}\boldsymbol{Q}_k\boldsymbol{H}^T \quad (15)$$

Burada,

$$\boldsymbol{C}_0 = \begin{cases} \frac{\boldsymbol{v}_0\boldsymbol{v}_0^T}{2}, & k = 0 \\ \frac{[\lambda_k \boldsymbol{v}_k \boldsymbol{v}_k^T]}{1+\lambda_k}, & k \geq 1 \end{cases} \quad (16)$$

$$\boldsymbol{v}_k = \boldsymbol{z}_k - \boldsymbol{H}\widehat{\boldsymbol{x}}_k^- \quad (17)$$

$\lambda_k = 1$ ise, bu doğru filtreleme modelinin kullanıldığını ve UFGKF'nin geleneksel GKF olarak çalıştığını göstermektedir. Aksi takdirde, $\lambda_k > 1$ için, UFGKF hatalı modelin

neden olduğu hataları telafi ederek, unutma faktörü yardımıyla kestirim başarımını iyileştirmektedir.

2.4 Yeniliğe Dayalı Uyarlamalı Kalman Filtresi

GİGKF ve UGKF gözlemcileri önceden tanımlanmış $\boldsymbol{Q}$ ve $\boldsymbol{R}$ matrislerine ihtiyaç duyarlar ve köşegen olduğu varsayılan bu matrisler genellikle deneme-yanılma yöntemi ile ayarlanmaktadırlar. GİGKF ve UGKF gözlemcilerinin aksine, YDGKF gözlemcisi (Zerdali, 2019) tam kovaryans kestirimi sağlar ve herhangi bir ayarlama çabası gerektirmez. Ayrıca YDGKF'nin ana gövdesi, sabit $\boldsymbol{Q}$ varsayımı dışında GİGKF gözlemleyicisi ile aynıdır (Zerdali vd., 2021). Ayrıca, literatürde her iki gürültü kovaryans matrisinin eşzamanlı kestirimlerinin ıraksama problemlerine yol açabileceği belirtilmiştir (Mohamed ve Schwarz, 1999). Yenilik kalıntısının kovaryansının bir tahmini, N-genişliğindeki bir hareketli pencere için önceki artık dizilerin ortalaması alınarak türetilmektedir:

$$\widehat{\boldsymbol{C}}_{\boldsymbol{v}_k} = \frac{1}{N}\sum_{j=k-N+1}^{k}\left(\boldsymbol{v}_j\boldsymbol{v}_j^T\right) \tag{18}$$

$$\boldsymbol{v}_k = \boldsymbol{z}_k - \boldsymbol{H}\widehat{\boldsymbol{x}}_k \tag{19}$$

Kestirilen sistem gürültüsü kovaryans matrisi aşağıdaki gibi elde edilmektedir:

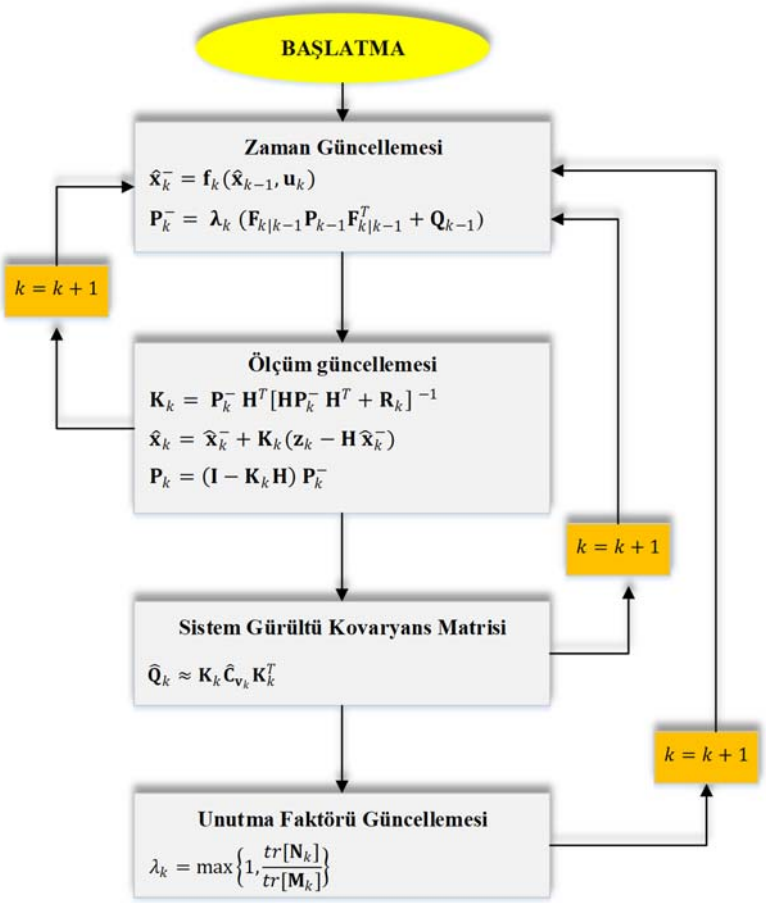
$$\widehat{\boldsymbol{Q}}_k = \left(\frac{1}{N}\sum_{j=j_0}^{k}\Delta\boldsymbol{x}_j\,\Delta\boldsymbol{x}_j^T\right) + \boldsymbol{P}_k - \boldsymbol{F}_{k|k-1}\boldsymbol{P}_{k-1}\boldsymbol{F}_{k|k-1}^T \tag{20}$$

$$\Delta\boldsymbol{x}_k = \widehat{\boldsymbol{x}}_k - \widehat{\boldsymbol{x}}_k^- \tag{21}$$

Sürekli halde, Eşitlik (20) varyans-kovaryans matrisi kullanılarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Mohamed ve Schwarz, 1999):

$$\widehat{\boldsymbol{Q}}_k \approx \frac{1}{N}\sum_{j=j_0}^{k}\Delta\boldsymbol{x}_j\Delta\boldsymbol{x}_j^{\boldsymbol{T}} \approx \boldsymbol{K}_k\widehat{\boldsymbol{C}}_{\boldsymbol{v}_k}\boldsymbol{K}_k^T \tag{22}$$

Eşitlik (22)'nin ispatı ve YDGKF gözlemcisine ait detaylar Mohamed ve Schwarz (1999)'da bulunabilir.



Şekil 1. Önerilen karma UGKF gözlemcisinin akış şeması

2.5 Önerilen Karma Uyarlamalı Genişletilmiş Kalman Filtresi

Yenilik tabanlı uyarlama yapısı, dinamik olmayan ASM durum değişimleri altında hareketli pencere boyutundan kaynaklanan yetersiz kestirimlere yol açabilmektedir. Bununla birlikte, bu yapı dinamik durum değişimleri altında en iyi başarıma sahiptir ve tam kovaryans kestirimi sağlamaktadır. Kovaryans ölçeklendirmeye dayalı uyarlanabilir yapılar, unutma faktörlü ve güçlü izlemeli yapılar, geleneksel GKF'lerin geçici durumlardaki kestirim başarımını iyileştirmekte ve ıraksamayı önlemektedir. Bu yapı, geçici haller dışında kalan çalışma koşullarının çoğunda etkisizdir ve bu uyarlanabilir yapıyı kullanan GKF'lerin başarımı ön tanımlı sistem ve ölçüm kovaryans matrislerine bağlıdır.

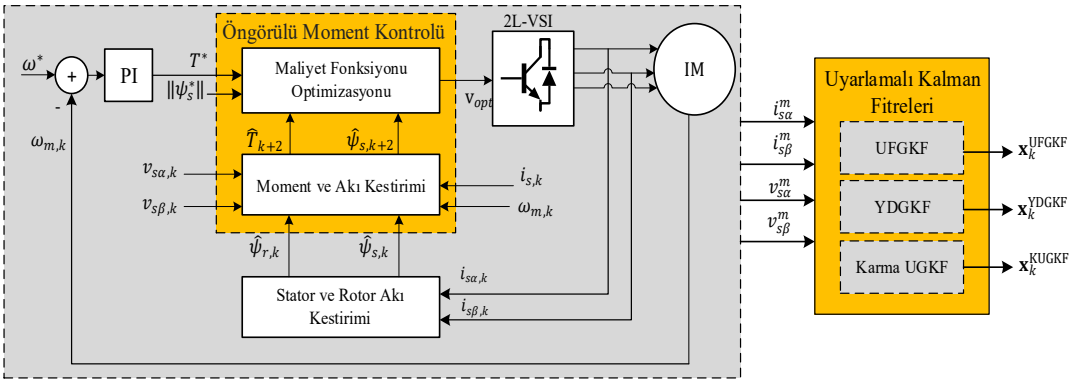
Mevcut uyarlama yapılarındaki sıkıntılar değerlendirildiğinde, yeni bir uyarlama yapısının önerisi ardındaki güdüler şu şekilde sıralanabilir:

- Eksik dinamik eşitliği durumunda, geleneksel GKF gözlemcilerinin kestirim başarımı düşmektedir. Modeldeki bu tutarsızlıklar ıraksama sorunlarına yol açarak hız-algılayıcısız motor sürücüsünün kararsız kontrolüne neden olabilmektedir.
- UFGKF gözlemleyicisi, tamamlanmamış dinamik eşitliğin etkisini telafi edebilir. Ancak, ön tanımlı gürültü kovaryans matrislerine ihtiyaç duyması ve bu matrislerin zaman alan bir ayarlama aşaması gerektirmesi bu yöntemin olumsuz

yönlerini oluşturmaktadır. Ayrıca, UFGKF gözlemleyicisi $\lambda_k = 1$ için geleneksel GKF gözlemleyicisi gibi çalışmaktadır.

- YDGKF gözlemleyicisi, hareketli bir pencerede içerisindeki yenilikler yoluyla tam kovaryans kestirimi sağlamaktadır. ASM durumlarında bir değişiklik meydana geldiğinde, hareketli pencereye dahil olan yeniliğin hareketli pencere üzerindeki etkisi genişleyen pencere boyutu ile azalmaktadır. Bu nedenle, değişimlere hızlı uyum sağlayamamaktadır. Bu durum geçici hallerde bu yöntemin başarımında düşüşe neden olmaktadır.

Önerilen karma UGKF gözlemcisi, hem UFGKF hem de YDGKF gözlemcilerinin üstünlüklerini birleştirmektedir. ASM durumlarındaki dinamik değişiklikler altında kestirim başarımını iyileştirmek için UFGKF'deki kovaryans ölçekleme yapısını ve çevrimiçi $\boldsymbol{Q}$ matrisini ayarlamak için YDGKF'deki tam kovaryans kestirim yapısını kullanmaktadır. Önerilen karma UGKF'ye ait akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

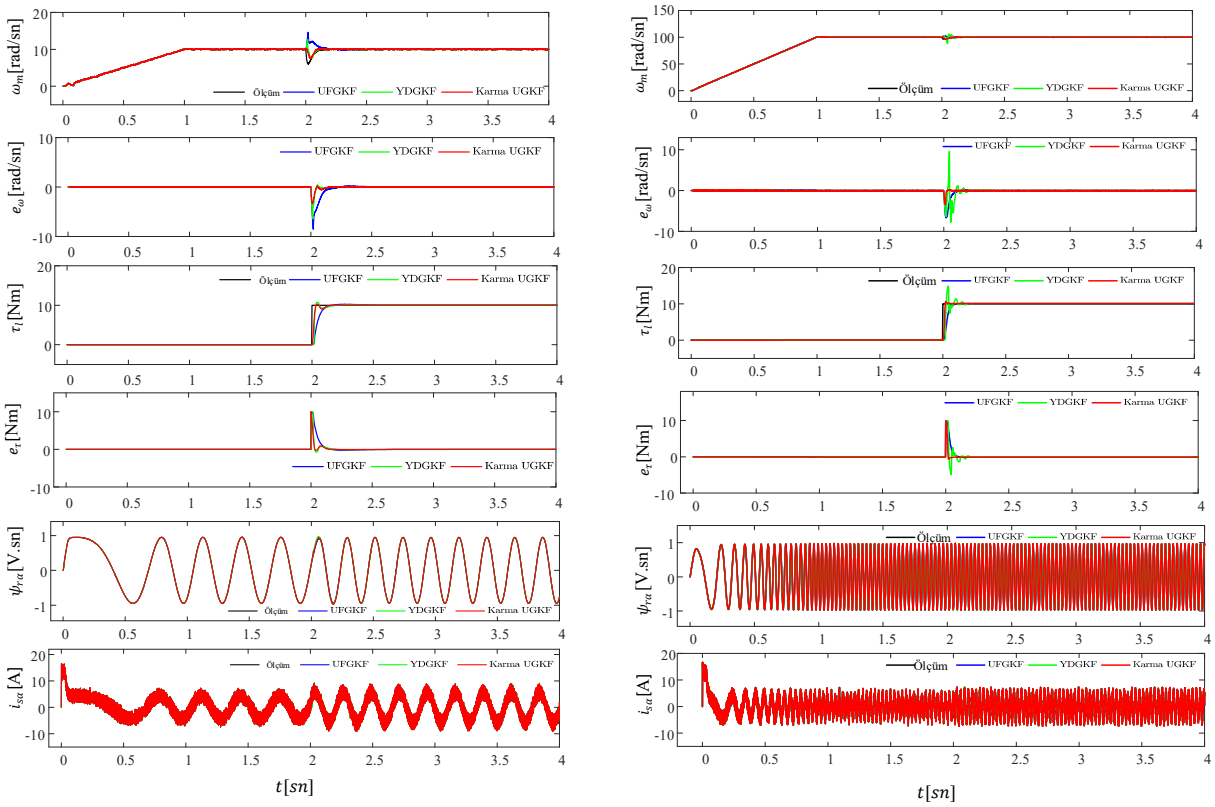


Şekil 2. Benzetim çalışmalarında kullanılan sisteme ait blok şeması

3. Benzetim Sonuçları

Önerilen karma UGKF'nin üstünlüğünü göstermek amacıyla UFGKF ve YDGKF gözlemleyicilerinin kestirim sonuçları karma UGKF'nin kestirim sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Başarım karşılaştırmalarının kabul edilebilir olması için üç gözlemleyici model öngörülü kontrollü bir sürücü sisteminden elde edilen aynı akım ve gerilimler ile beslenmiştir. Şekil 2'de verilen kontrol sistemi ve üç gözlemleyici Matlab/Simulink ortamında gerçekleştirilmiştir. Gözlemleyiciler C dilinde kodlanmış Simulink/S-Function blokları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Benzetim çalışmalarında, YDGKF ve karma UGKF için hareketli pencere boyutu deneme-yanılma yöntemi ile 32 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, benzetim çalışmaları için örnekleme süresi (T) $100\ \mu sn$'dir. Kestirim başarımındaki iyileşmeyi göstermek için kontrol sistemine farklı hız referansları ve yük değişimlerinin uygulandığı benzetim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen ilk testte, ASM rampa şeklinde 1 sn içerisinde 10 rad/sn'ye hızlandırılmış ve daha sonra 10 rad/sn'de çalışırken 2. sn'de anma yükünün yarısına yüklenmiştir. Elde edilen kestirim sonuçları Şekil 3(a)'da sunulmaktadır. Elde edilen kestirim sonuçları değerlendirildiğinde, tüm gözlemleyicilerin ani yük değişimi dışında benzer kestirim başarımlarına sahip olduğu görülmektedir.

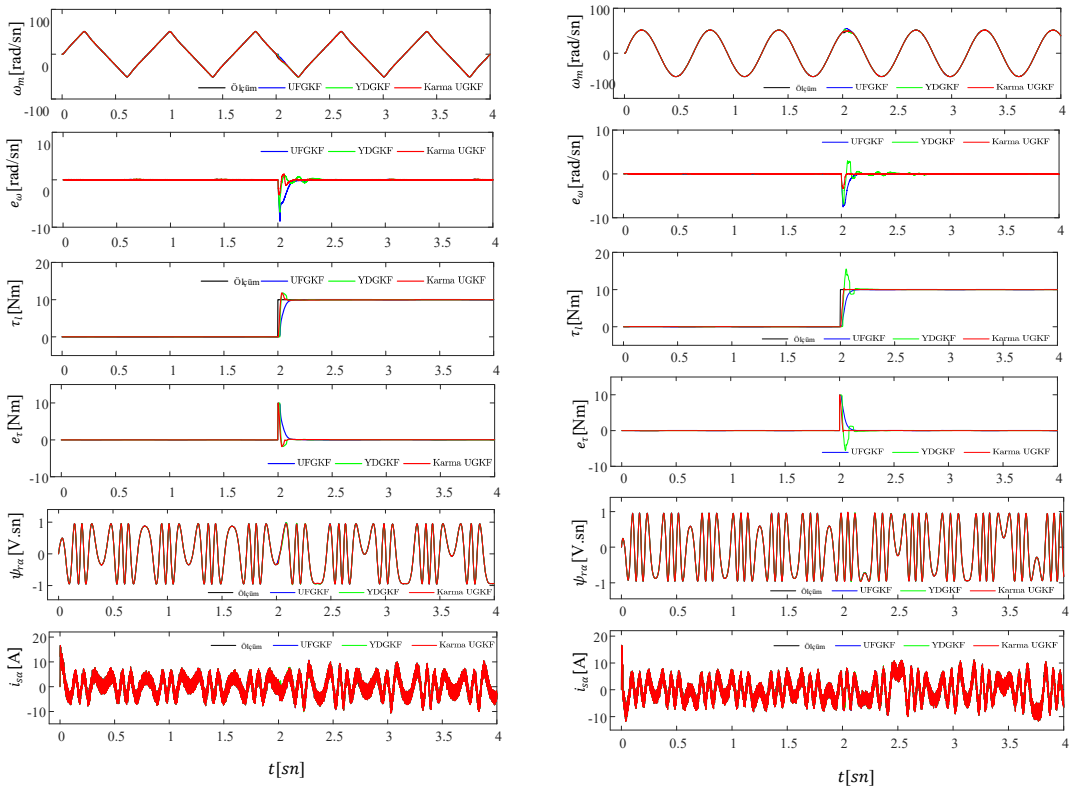


(a) **(b)**

Şekil 3. (a) 10 rad/sn'deki kestirim sonuçları (b) 100 rad/sn'deki kestirim sonuçları

Bununla birlikte, yük değişiminden kaynaklanan geçici halde tüm gözlemleyiciler farklı tepkilere sahiptir. UFGKF düzgün ayarlanmayan ön tanımlı gürültü kovaryans matrislerinden dolayı geçici hal boyunca ölçülen hızı takip etmekte zorlanmaktadır. YDGKF ise sistem gürültü kovaryans matrisini çevrimiçi güncelleme mekanizması sayesinde UFGKF'ye kıyasla daha hızlı bir yakınsama sağlamaktadır. En iyi yakınsamaya sahip karma UGKF, YDGKF'deki unutma faktörünün ve YDGKF'deki çevrimiçi gürültü kovaryans kestiriminin olanakları birleştirerek daha iyi bir kestirim başarımı sunmaktadır.

İkinci testte, ASM rampa şeklinde 1 sn'de 100 rad/sn'ye hızlandırılmış ve 100 rad/sn'de sabit hızda çalışırken 2. sn'de anma yükünün yarısına yüklenmiştir. Elde edilen kestirim sonuçları Şekil 3(b)'de gösterilmektedir. Elde edilen kestirim sonuçları değerlendirildiğinde, ilk testte elde edilen kestirim sonuçlarına benzer şekilde, yük değişimlerinden kaynaklı geçici hal dışında tüm gözlemleyiciler benzer başarımlara sahiptirler. UFGKF ilk testte belirtilen düzgün ayarlanmamış ön tanımlı gürültü kovaryans matrislerinden dolayı sıkıntıya sahiptir. Diğer taraftan, YDGKF hareketli pencere boyutunun düzgün ayarlanmamasından kaynaklı olarak geçici halde başarımı gözle görülür bir şekilde düşmektedir. Karma UGKF ise, ilk teste benzer bir kestirim başarımı göstermektedir. Karma UGKF'nin başarısının nedeni ise, YDGKF'deki hareketli pencereden kaynaklı sıkıntıyı UFGKF'deki unutma faktörü ile çözmesidir.



(a) **(b)**

Şekil 4. (a) Üçgen hız referansı için kestirim sonuçları (b) Sinüs hız referansı için kestirim sonuçları

İlk iki testten farklı olarak, tüm gözlemleyicileri dinamik hız değişimleri altında test etmek amacıyla Şekil 2'deki kontrol sistemine üçgen hız referansı uygulanmıştır. Ayrıca, gözlemleyicilerin dinamik değişimler sırasında yük değişimleri altındaki başarımlarını incelemek için, ASM 2. sn'de anma yükünün yarısı olan 10 Nm'ye yüklenmektedir. Bu teste ait kestirim sonuçları Şekil 4(a)'da sunulmaktadır. İkinci testte gözlemleyiciler için belirtilen tüm sorunlar bu test için de geçerli olup, karma UGKF en iyi kestirim başarımına sahiptir.

Son test, üçüncü test ile benzer amaçlara sahiptir. Bu testte hız referansı, üçüncü testten farklı olarak, sinüs biçimindedir. Şekil 4(b)'de sunulan kestirim sonuçları değerlendirildiğinde, karma UGKF diğer iki gözlemleyicideki uyarlama mekanizmalarının üstünlüklerini birleştirerek en iyi kestirimleri gerçekleştirmiştir. Sonuçları nicel olarak desteklemek için, tüm testlere ait hız ve moment kestirim hatalarına ait ortalama karesel hatalar (OKH'ler) Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 3 e_ω ve e_τ'nın dB cinsinden OKH değerleri

e_ω			
	UGKF	YDGKF	Karma UGKF
Şekil 3(a)	-3.38 dB	-9.19 dB	-12.71 dB
Şekil 3(b)	-5.23 dB	-3.32 dB	-15.37 dB
Şekil 4(a)	-3.05 dB	-8.40 dB	-12.74 dB
Şekil 4(b)	-3.16 dB	-5.72 dB	-12.64 dB
e_τ			
	UGKF	YDGKF	Karma UGKF
Şekil 3(a)	-0.92 dB	-3.28 dB	-5.50 dB
Şekil 3(b)	-1.96 dB	-2.15 dB	-5.91 dB
Şekil 4(a)	-1.30 dB	-2.84 dB	-5.57 dB
Şekil 4(b)	-1.20 dB	-0.92 dB	-5.28 dB

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, mevcut UGKF gözlemcilerinin kestirim başarımının iyileştirilmesi amacıyla yeni bir uyarlama mekanizması önerilmiştir. Önerilen karma uyarlama mekanizması mevcut uyarlama mekanizmalarının üstünlüklerini birleştirirken, olumsuz yönlerini de ortadan kaldırmaktadır. Tasarlanan karma uyarlama mekanizmasını kullanan GKF gözlemleyicisi ASM'nin durum ve/veya parametre kestirim sorununun çözümü için uygulanmıştır. Önerilen uyarlama yapısının etkisini göstermek için, yük ve hız değişimleri ile birlikte parametre değişimlerini de içeren farklı çalışma koşulları belirlenmiş ve bu yapı belirlenen çalışma koşulları altında benzetim olarak doğrulanmıştır. Benzetim çalışmalarında elde edilen kestirim başarımları göz önüne alındığında, önerilen karma uygulama mekanizmasının kestirim başarımını açıkça geliştirdiği ve mevcut uyarlama mekanizmalarının olumsuz yönlerini ortadan kaldırdığı görülmektedir.

Kaynaklar

- Barut, M. (2010). Bi Input-extended Kalman filter based estimation technique for speed-sensorless control of induction motors. Energy Conversion and Management, 51, 2032–2040.
- Barut, M., Bogosyan, S., Gokasan, M. (2008). Experimental Evaluation of Braided EKF for Sensorless Control of Induction Motors. IEEE Trans. Ind. Electron., 55, 620–632.
- Casadei, D., Profumo, F., Serra, G., Tani, A. (2002). FOC and DTC: two viable schemes for induction motors torque control. IEEE Trans. Power Electron., 17, 779–787.
- Holtz, J. (2002). Sensorless control of induction motor drives. Proc. IEEE 90, 1359–1394.

- Mohamed, A.H. and Schwarz, K.P. (1999). Adaptive Kalman Filtering for INS/GPS. Journal of Geodesy, 73, 193–203.
- Mohan, H., Pathak, M.K., Dwivedi, S.K. (2020). Sensorless Control of Electric Drives–A Technological Review. IETE Technical Review, 37, 504–528.
- Yildiz, R., Barut, M., Zerdali, E. (2020). A Comprehensive Comparison of Extended and Unscented Kalman Filters for Speed-Sensorless Control Applications of Induction Motors. IEEE Trans. Ind. Inf., 16, 6423–6432.
- Yin, Z., Li, G., Du, C., Sun, X., Liu, J., Zhong, Y. (2017). An Adaptive Speed Estimation Method Based on a Strong Tracking Extended Kalman Filter with a Least-Square Algorithm for Induction Motors. Journal of Power Electronics, 17, 149–160.
- Yin, Z., Li, G., Zhang, Y., Liu, J. (2019). Symmetric-Strong-Tracking-Extended-Kalman-Filter-Based Sensorless Control of Induction Motor Drives for Modeling Error Reduction. IEEE Trans. Ind. Inf., 15, 650–662.
- Zerdali, E. (2020). A Comparative Study on Adaptive EKF Observers for State and Parameter Estimation of Induction Motor. IEEE Trans. Energy Convers. 35, 1443–1452.
- Zerdali, E. (2019). Adaptive Extended Kalman Filter for Speed-Sensorless Control of Induction Motors. IEEE Transactions on Energy Conversion, 34, 789–800.
- Zerdali, E. (2019). Strong Tracking Extended Kalman Filter Based Speed and Load Torque Estimations of Induction Motor, in: 2019 1st Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM). In: 1st Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM), IEEE, Nevsehir, Turkey, pp. 216–221.
- Zerdali, E., Yildiz, R., Inan, R., Demir, R., Barut, M. (2021). Improved speed and load torque estimations with adaptive fading extended Kalman filter. Int Trans Electr Energ Syst, 31(1), e12684.

Multiband Microstrip Bandpass Filter Design

Elif Güntürkün Şahin
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
elifgunturkun35@hotmail.com

Abstract: In this paper, a novel microstrip bandpass filter has four pass band is designed by using stepped impedance open loop resonators (OLR). The proposed filter structure has two strong coupled thin transmission feeding lines which has also coupled the OLR by coupling gaps. Each feeding lines has included two inductive strips and one of the strips has coupling gap inside. Multiband bandpass filter response is obtained by coupling the first and second resonance modes of CLs and OLRs, appropriately. The OLRs have unequal strip widths to control the reflection zeros and loop levels of the bands. A full wave Electromagnetic Simulator is used to design multiband bandpass filter structure. The simulation response shows good insertion loss levels for each band.
Keywords: Microstrip, Bandpass filter, stepped impedance open loop resonator, coupled lines.

1. Introduction

With the recent development of communication technology, the usage density in the frequency spectrum is increasing rapidly. Multiband bandpass filters which has compact size, high performance, low loss and low mass are one of the essential requirements to use the frequency spectrum effectively. Microstrip filters allow extensive flexibility to obtain those requirements.

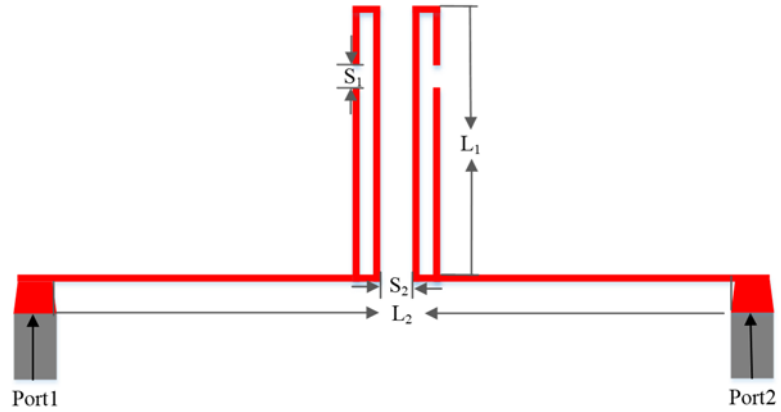
Authors have been reported various types of microstrip bandpass filters structures to introduce desired band characteristic in multiband cases. OLRs and CLs are widely used for filter designs. A microstrip coupled resonator bandpass filter loaded with lumped capacitor is proposed in (Ahmed et. al., 2013).Here, only one band can be coupled and the center frequency were shifted by changing the lumped capacitor value. Direct coupled two OLRs which have capacitive terminations were designed to obtain bandpass filter response. Harmonics and modes suppressions were controlled the capacitive components in (Jianzhong et. al., 2006). Another direct coupled OLRs can be seen on (Xuehui et. al., 2006). Here, unlike the reference (Ahmed et. al., 2013) and (Jianzhong et. al., 2006), an open circuited transmission line was covered the OLRs and supplies the capacitive effect above them. So, besides the first resonance, second resonance are coupled and formed second band. Four OLRs were used to obtain two passband can be seen on (Jiankang et. al., 2009). Filter designs have two passband using two and four OLRs which created two different paths by crossing the input and output ports shown in (Jessada, 2012) and (Chu-Yu et al., 2006), respectively. Inductive coupled short circuited nested OLRs was presented in (Athukorala et. al., 2012). Here, trisection and quadruplet filters were obtain compact filter configurations. Despite the filter size was halved in this study, filter structure had a lack for the number of passband.

In addition, the OLR structures that have direct coupled or bandgap feed line, step impedance resonators can be used to achieve improve both compactness and performance of the dual band filter as in (Zhang et. al., 2006). These filters were suffered from the size of the structure. In order to obtain passband filtering response, parallel coupled lines are used to enhance the coupling strength was given in (Gunturkun et. al., 2019). In other respects, OLRs having asymmetric width were

design as in (Iqbal et. al., 2021) which were fed by parallel coupled lines. Two passband were realized and varactor diodes and capacitors were used to control the center frequency of the passband. Although, two coupled lines and two OLRs were caused to occur two passbands, the filter is suffered from large circuit size and number of the passband.

In this study, a compact multiband bandpass filter constructed in a simple approach is presented by using OLRs which have asymmetrical strip widths. I/O ports are directly connected to the strong coupled thin transmission feeding lines which have also used to excite the OLRs with coupling gaps. As a result, a four-band band-pass filter structure was obtained by combining CLs and OLRs not the first two resonance modes, but also the second resonance modes.

2. Material and Methods



(a)

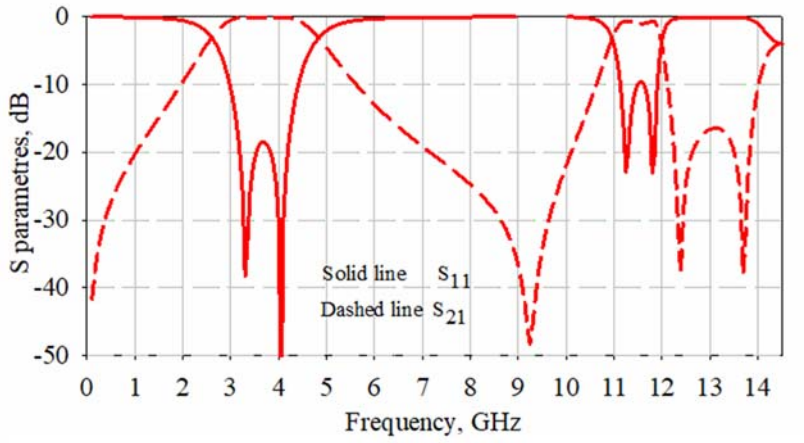
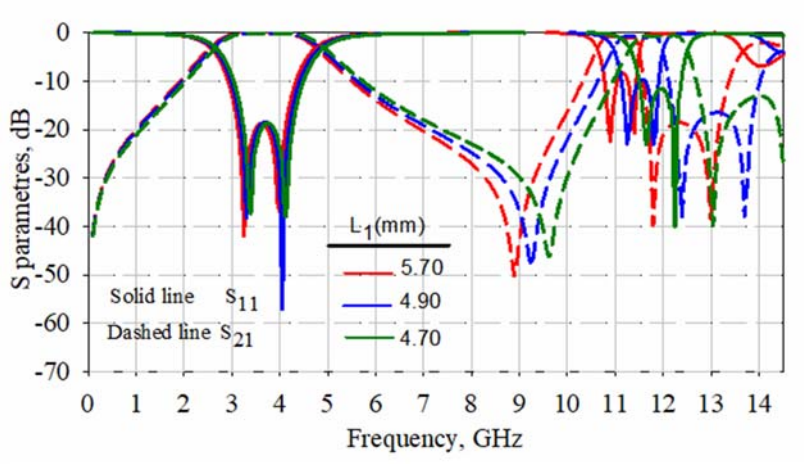


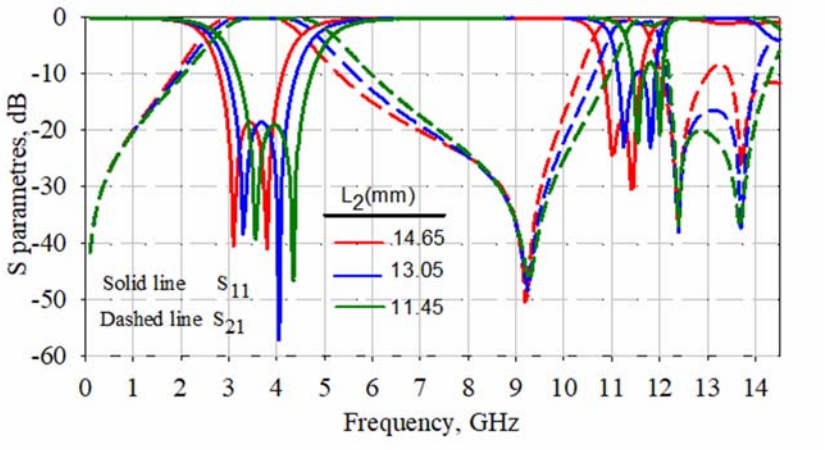
Figure 1. (a) Configuration of the coupled feeding lines (b) Frequency response of the structure

As is well known, properly positioned coupled lines are often used in filter design. The configuration of the feeding structure of the designed filter is shown in Figure 1(a). Here, two strip coupled lines are coupled each other with a coupling gap which has length of S_2. Each pair of coupled lines has an another gap to control resonance modes of the lines. Transmission lines have strength coupling to couple first and second

resonance and as a result of these, they provide dual band filter response as in Figure1(b).



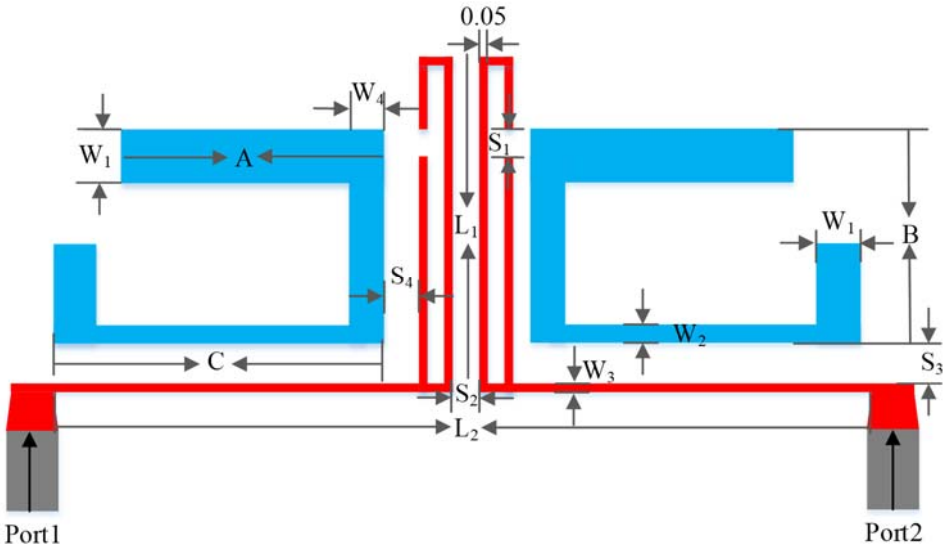
(a)



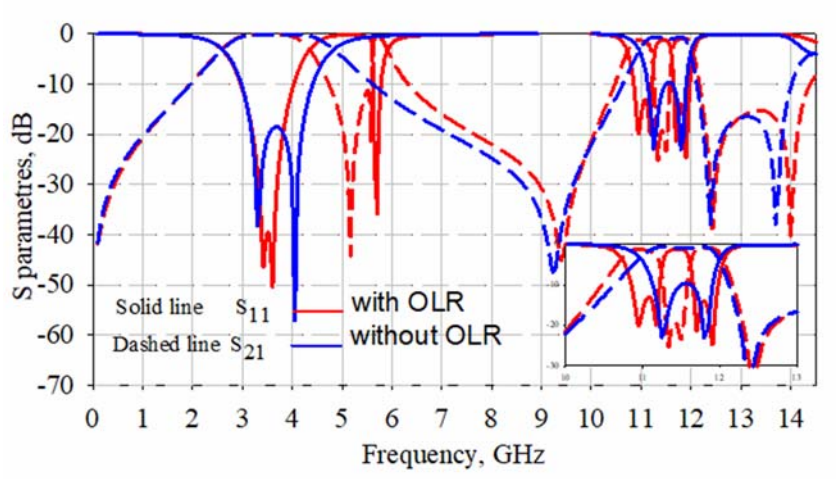
(b)

Figure 2. Simulated frequency response of the coupled line section (a) for the effect of L_1 parameter (b) for the effect of L_2 parameter

The effect of the parameters L_1 and L_2 are investigated as shown in Figure 2(a) and (b) respectively. From Figure 1(a), we can see the straight thin lines which are connected to the coupled lines. The total length of the straight lines is L_1. Although the center frequency of the first band remained constant, it was observed that the center frequency of the second band shifted to lower frequencies due to the increase in L_1 length. But, by varying the L_2, center frequency of both passband are shifted as expected.



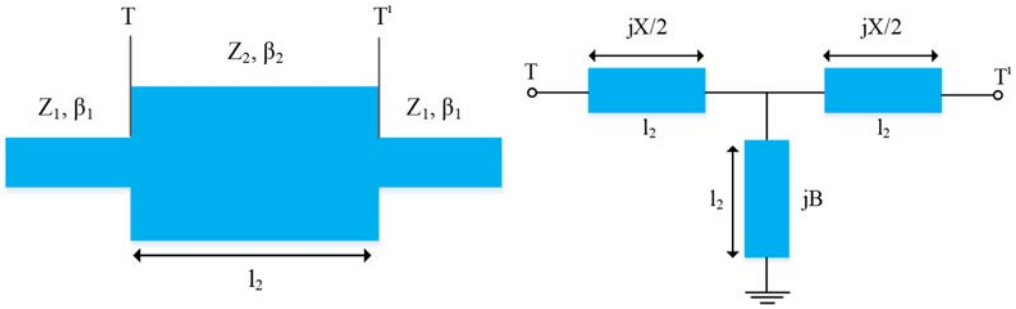
(a)



(b)

Figure 3. (a) Layout of the proposed multiband bandpass filter (b) Comparison of S parameters with and without OLRs

The proposed filter is designed with OLRs by using coupled lines as feeding part of the structure is shown in Figure 3(a). Asymmetric width step impedance OLRs support two more passband and totally, four band bandpass characteristic can be obtain. In Figure 3(b), a comparison of the S parameter responses with and without OLRs. As can be seen from Figure 3(b), a four band wideband bandpass filter response was obtained by adding two more bands to the frequency response by the excitation of the OLRs which are fed through the coupling gap. Dimensions of the filter are in mm and A=5.35, B=4, C=5.5, W_1=0.45, W_2=W_3=0.05, S_1=0.75, S_2=0.05, S_3=0.25, L_1=4.95 and L_2=13.05.



(a) (b)

Figure 4. (a) Layout of the Stepped impedance section (b) its T-equivalent circuit

OLRs are in the form of stepped impedance and are formed by the combination of low impedance and high impedance sections, as given in (Pozar, 2005). In Figure 4(a) and (b), layout of the stepped impedance section and its T-equivalent circuit are demonstrated, respectively. Here, equivalent serial reactance (inductor), X and parallel reactance C (capacitor) may be expresses as below.

$$\frac{X}{2} = Z_2 tan(\frac{\beta_2 l_2}{2})$$

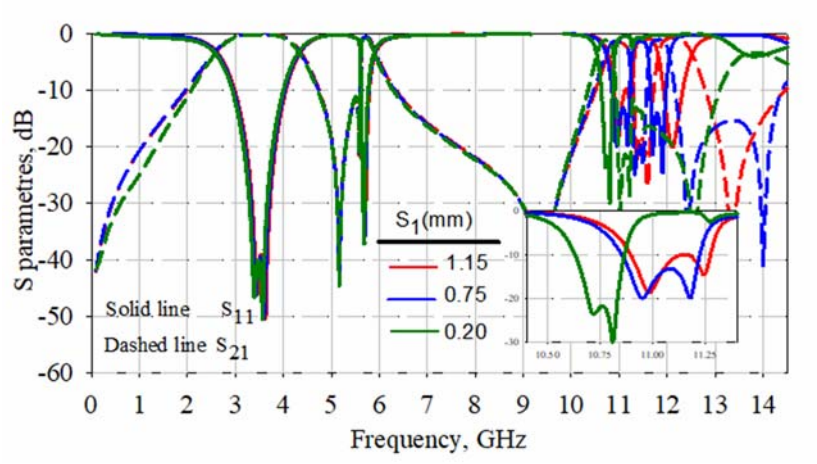
$$B = \frac{1}{Z_2} sin(\beta_2 l_2)$$

3. Findings

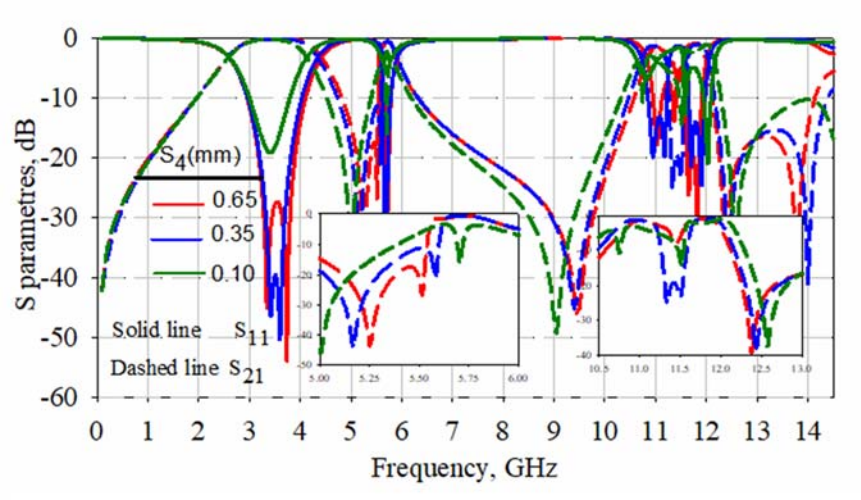
Simulated frequency responses of the proposed multiband filter can be seen on Figure 5. S_1 is the gap between the lines of coupled line sections. The variation of S_1 is only effected the third and fourth band of the filter. While S_4 changes, the coupling is changed because S_4 is related to excitation of the modes of OLRs. So, second and fourth band of the filter which are produced by OLRs are effected.

4. Results

The designed filter was simulated by a full wave EM simulated on an RT/Duroid substrate with a dielectric constant of 3.55 and a thickness of 0.813 mm (EM user's manual, 2008). 50 ohm I/O ports were used to excite the CLs and OLRs. The simulated filter has four passbands that have center frequencies as 3.475 GHz, 5.762 GHz, 10.99 GHz and 11.84 GHz and These filters have simulated insertion loss as -0.065 dB, -0.47 dB, -1.21 dB and -0.97 dB, respectively. The filter exhibits a higher selectivity on both side of the stopbands by means of five reflection zeros. The principle advantages of this new type of multiband bandpass filter over the other bandpass filter structures are significantly reduced sizes, low return loss and coupling mechanisms of second resonance modes of CLs and OLRs.



(a)



(b)

Figure 5. Simulated frequency response of the proposed multiband filter (a) for the effect of S_1 parameter (b) for the effect of S_2 parameter

References

- Ahmed A. I., Adel B. A-R., Mahmoud A. A. Hesham F. A. H. (2013). Compact Size Microstrip Coupled Resonator Band Pass Filter Loaded with Lumped Capacitors. In: Second International Japan-Egypt Conference on Electronics, Communications and Computers: Egypt: JEC-ECC, pp. 64-67.
- Jianzhong G., Fei Z., Chuang W., Zan Z., Ming Q. and Xiaowei S. (2006). Miniaturization and Harmonic Suppression Open-loop Resonator Bandpass Filter with Capacitive Terminations. In: International Microwave Symposium Digest: USA: IEEE MTT-S, pp. 373-376.
- Xuehui G., Zhewang M., Peng C., Deming X., Tetsuo A., and Gen H. (2006). Novel Compact Dual-Band Bandpass Filter with Improved Stopband Characteristics. In: Asia-Pacific Microwave Conference: Japan: APMC.
- Jiankang L., Chunhong C. and Wen W. (2009). Design of Dual-Passband Cross-Coupled Filter Using Stub-Loaded Open-Loop Resonators. In: Asia-Pacific Microwave Conference: Singapore: APMC, pp. 929-932.

- Jessada K. (2012). A Dual-Band Filter Using Coupled-Feed with Asymmetrical Stepped-Impedance Resonator. In: Second International Conference on Digital Information and Communication Technology and it's Applications: Thailand: DICTAP, pp. 333-337.
- Chu-Yu C. and Cheng-Ying H. (2006). A Simple and Effective Method for Microstrip Dual-Band Filters Design. IEEE Microwave and Wireless Component Letters, 16(5), pp. 246-248.
- Athukorala L. and Budimir D. (2012). Compact Filter Configurations Using Concentric Microstrip Open-Loop Resonators. IEEE Microwave and Wireless Component Letters, 22(5), pp. 245-247.
- Zhang Y.P. and Sun M. (2006). Dual-Band Microstrip Bandpass Filter Using Stepped-Impedance Resonators with New Coupling Schemes. IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques, 54(10), pp. 3779-3785.
- Sahin Gunturkun E., Gorur A.K., Karpuz C. and Gorur A. (2019). Design of Wideband Bandpass Filters Using Parallel Coupled Asymmetric Three Line Structures with Adjustment Elements. In: 49th European Microwave Conference: EUMC: France, pp. 464-467.
- Iqbal A., Smida A. Waly M.I. and Mallat N.K. (2021). Highly-tunable and Wide Stopband Microstrip Bandpass Filters. International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering, 31(5), pp. 1-11.
- Pozar D. M. (2005). Microwave Engineering, John Wiley & Sons, New York.
- EM user’s manual, Sonnet Software, Liverpool, NY, 2008.

Security Analysis of Artificial Noise Aided Massive MIMO Hybrid Precoding Architecture for mmWave communication

Muhammad Ali[1,2], Yasin Kabalcı[3]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Niğde.
[2]University of Azad Jammu and Kashmir, Department of Electrical Engineering, Muzaffarabad, Pakistan.
[3]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Niğde.
muhammad.ali@mail.ohu.edu.tr, yasinkabalci@ohu.edu.tr

Abstract: The future belongs to millimeter wave (mmWave) communication systems owing to the growing demands of forthcoming wireless communication systems. Nevertheless, there are certain degradation issues with these waveforms, which can be further resolved by exploiting multiple antenna technology (i.e., massive multiple-input multiple-output, massive MIMO) and thanks to the advantages of shorter wavelengths. However, it is very challenging and impractical to use a massive number of RF chains in massive MIMO systems. The optimal solution is to take benefit of a hybrid precoding design that not only reduces the cost and energy consumption but also eases the circuit complexities. Moreover, the security of mmWave systems can be achieved by exploiting the integration of hybrid precoding architecture with massive MIMO systems. In this context, this study focuses on designing a hybrid precoder based on generalized triangular decomposition (GTD) scheme where artificial noise (AN) scenario has been also evaluated to ensure secure transmission in mmWave massive MIMO wiretap systems. Comprehensive simulation studies have been performed to investigate the outcomes of GTD-based hybrid precoder design with and without AN. It is confirmed via the extensive simulation results that AN aided hybrid precoding design provides remarkable results and ensures more secure transmission in mmWave massive MIMO systems.
Keywords: 5G, GTD, hybrid precoders, Massive MIMO systems, mmWave, AN, PLS.

1. Introduction

The shape of the wireless communication industry is continuously changing with the advancement of technology. This evaluation is totally based on the demands and requirements of consumers. Existing wireless communication systems have limited abilities to fulfill the increasing demands such as massive capacity, manifold connected devices, extremely high data rates, extremely low latency and efficient utilization of bandwidth (Hossain and Hasan, 2015; Panwar et al., 2016; Song and Nagatsuma, 2011; Zou et al., 2016). Moreover, the smart grid communications, vehicle to everything communication, internet-of-things (IoT), and different other imagined modern communication systems require extraordinary high data rates with low latency and extremely high speed to facilitate modern mobile applications (Balasubramanian et al., 2020; Bhoyar et al., 2019; Kabalcı and Ali, 2019a; Sawada et al., 2009). The advancement of wireless sensor technology and its applications are dramatically increased and is applied almost in every field of life leading to a massive number of connected devices (Bana et al., 2019; Kabalcı and Ali, 2019b). This huge number of devices cannot achieve seamless transmission while facilitating the high resolution advanced mobile application using the available frequency spectrum (Mirfananda and

Suryanegara, 2016). Millimeter waves (mmWave) which are not properly utilized yet, are regarded as a perfect solution to encounter all the necessary necessities of forthcoming communication systems for instance fifth-generation (5G) and beyond. The mmWaves consists of very high frequency ranging from 30-300 GHz, which has the capacity to make available a bandwidth that is 200 times the prevailing ones and solve almost all the foreseen issues of future communication systems (Mumtaz et al., 2016; Niu et al., 2015; Pi and Khan, 2011; Rappaport et al., 2013; Wang et al., 2019).

Although mmWaves highlight the inevitable issues of current and future communications, it has serious degradation concerns such as rain fading and propagation losses. Thanks to shorter wavelengths that allow the deployment of multiple antenna technology (multiple-input multiple-output, MIMO), and the problems are further solved by utilizing massive MIMO technology that aid to provide directed beam towards the desired user (Björnson et al., 2016; Mumtaz et al., 2016; Swindlehurst et al., 2014). Still, it is very challenging and impractical to use a massive size of RF chains, particularly in massive MIMO schemes. The optimal solution is to take benefit of a hybrid precoding design that not only reduces the cost and energy consumption but also eases the circuit complexities (Kabalci and Ali, 2020a; Liu et al., 2019; Su et al., 2017; Zhang et al., 2019). Moreover, the security of mmWave systems can be achieved by exploiting the integration of hybrid precoding architecture with massive MIMO systems (Amarasuriya et al., 2016; Gao et al., 2015; Kabalci and Ali, 2020b; Zhu et al., 2017).

To ensure secure transmission, physical layer security (PLS) is regarded as an astonishing approach that is exploited in mmWave massive MIMO systems for more than a decade (Kapetanovic et al., 2015; Wang et al., 2018; Wu et al., 2018). The information is broadcasted in all the direction in cellular communication systems. Thus, the legitimate info that is anticipated for the desired mobile user (MU) can be eavesdropped on by the undesired MU (Eavesdropper(Eve)) in wireless transmission networks. The principal aim of PLS is to protect this legitimate info from Eve and reduce the leakage of information towards Eve (Gao et al., 2017; Yang et al., 2015). Using PLS, all the possible security challenges of forthcoming codeless communication systems can be resolved.

In this context, the channel(s) of the transmitter to desired MU(s) are boosted whereas channels to Eve(s) are degraded exploiting the spatial degree-of-freedoms (DoFs) available in mmWave massive MIMO hybrid precoding systems. In this way, enhanced signal-to-noise ratio (SNR) can be realized towards desired MU by setting the beam in a particular direction that results in degraded SNR towards Eve. Consequently, information leakage can be controlled, which secures the system against Eve. The antenna subset modulation (ASM) approach is presented by (Valliappan et al., 2013), which is considered as the first effective technique to secure the mmWave communication systems exploiting the hybrid precoding architecture. Using this scheme, a particular set of antennas are exploited to provide a directed beam towards desired MUs. Nevertheless, there are notable side lobe issues associated with this scheme that is further highlighted in (Chen Chen et al., 2017). Another versatile scheme to protect the mmWave communication systems is reported in (Li et al., 2018). According to this study, only a particular set of the antenna is activated out of a massive

number of installed antennas. Thus, the exact information of the antenna number will be unknown to all MUs. Moreover, radio-frequency (RF) chains with an uncertain number are realized i.e., every time the different size of RF chains is employed according to the activated antenna. Thus, it is confusing for Eve to deploy the correct size of RF chains and antenna array. Consequently, it is likely possible that Eve commences inaccurate features (size of RF chains and antenna array). Therefore, eavesdropping abilities of Eve are affected, which in turn protect the legitimate information from Eve and provides a protected hybrid precoding architecture for mmWave MIMO systems. Although this approach protects the system from eavesdropping, it avoids the situation when Eve realizes the exact features of the transmitter. This situation is further investigated by (Tian et al., 2020). In this study, they assumed that all the participants (transmitter, desired MU and Eve) have the same features discussed above. They improved the systems' security. However, the solution is still missing when Eve deploys the same size of RF chains and antenna array as does by the transmitter. Because eavesdropping abilities are increased when Eve is equipped with the same features, it is required to highlight this issue as well. This problem is further resolved by (Kabalcı and Ali, 2020a). In this scheme, artificial noise (AN) is send towards Eve consequently it will receive AN along with legitimate info. Thus, it will be impossible for Eve to extract the correct information. In this way, massive MIMO hybrid precoding architectures in mmWave systems realize protected transmission.

Motivated from the investigations reported in (Kabalcı and Ali, 2020a), this study utilizes AN aided hybrid precoding architecture using generalized triangular decomposition (GTD) to protect the communication in mmWave massive MIMO systems. The performed simulation studies also affirm that the GTD scheme with AN realizes exceptional results as compared to the GTD scheme without AN and guarantees more secure communications. In simpler words, the suggested approach provides nominal outflow of formation to Eve, which enhances the overall secrecy rate performance of the massive MIMO hybrid precoder architecture for mmWave system.

2. System model

Our system model shown in Fig. 1 has three participants i.e., a transmitter (Alice), an authentic MU (Bob) and an illegal MU (Eve). The extensively utilized scatterer-sharing channel model is exploited in the study (Rappaport et al., 2015). The transmitter uses N_a antennas and $N_{RF,a}$ RF chains for transmitting N_s data streams in the direction of Bob that uses N_b antennas and $N_{RF,b}$ RF chains over wiretap massive MIMO mmWave channel. Both transmitter and legitimate MU exploit hybrid beamforming architecture. We assume the following conditions $N_s \le N_{RF,a} < N_a$ and $N_s \le N_{RF,b} < N_b$ to guarantee the transmission of multiple streams, and address budget and power limitations in mmWave systems. The multi-stream vector $\mathbf{s} = N_s \times 1$ observes $\mathrm{E}\left[\mathbf{s}\mathbf{s}^H\right] = \frac{1}{N_s} \cdot \mathbf{I}_{N_s}$ condition. This vector is first precoded by digital precoder $\left(\mathbf{F}_D \in \square^{N_{RF}^a \times N_s}\right)$ while in the

next step analog precoding $\left(\mathbf{F}_{RF} \in \mathbb{C}^{N_a \times N_{RF}^a}\right)$ is performed. Moreover, the normalized power condition i.e., $\left\|\mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D\right\|_F^2 = N_s$ needs to be realized.

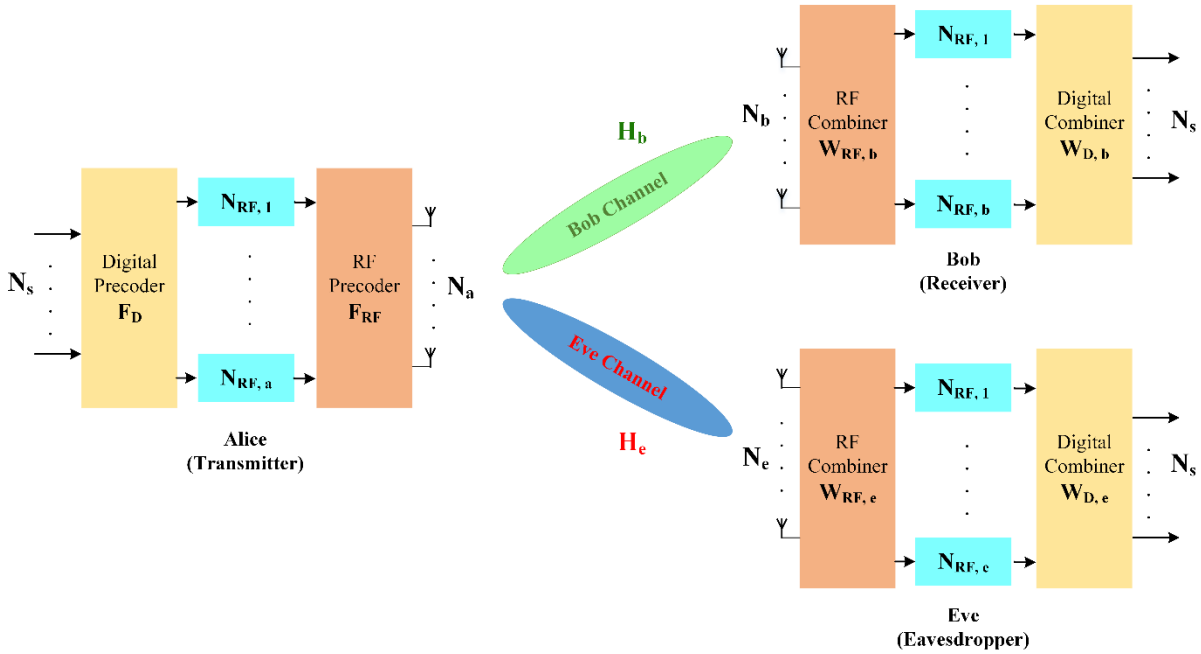


Figure 1. The general layout representing the system model of massive MIMO hybrid precoding architecture to secure the mmWave systems.

The transmitter disseminates a signal as shown in (Kabalci and Ali, 2020b, 2020a; Kabalcı and Ali, 2020b)

$$\mathbf{t} = \sqrt{P}\mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D\mathbf{s} \tag{1}$$

where P is the required power to transmit the signal $\mathbf{t} \in \mathbb{C}^{N_a \times 1}$. The signal is then received by Bob exploiting $\mathbf{H}_b \in \mathbb{C}^{N_b \times N_a}$ (transmitter-to-Bob channel). The received signal is defined as (Kabalci and Ali, 2020b, 2020a; Kabalcı and Ali, 2020b)

$$\mathbf{r}_b = \mathbf{H}_b\mathbf{t} + \mathbf{n}_b \tag{2}$$

where $\mathbf{n}_b \in \mathbb{C}^{N_b \times 1}$ indicates a noise vector (independent and identical distribution (i.i.d) $\mathcal{CN}\left(0, \sigma_b^2\right)$). In the next step, $\mathbf{t}_b$ is passed through $\mathbf{W}_{RF,b} \in \mathbb{C}^{N_b \times N_{RF}^b}$ (RF combiner) and baseband combiner ($\mathbf{W}_{D,b} \in \mathbb{C}^{N_{RF}^b \times N_s}$) while their combination is expressed as $\mathbf{W}_b = \mathbf{W}_{RF,b}\mathbf{W}_{D,b} \in \mathbb{C}^{N_b \times N_s}$ (hybrid combiner). Last of all, the following signal is realized after all the processing stages expressed as (Kabalci and Ali, 2020b, 2020a; Kabalcı and Ali, 2020b)

$$\mathbf{m}_b = \sqrt{P}\mathbf{W}_{D,b}^H\mathbf{W}_{RF,b}^H\mathbf{H}_b\mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D\mathbf{s} + \mathbf{W}_{D,b}^H\mathbf{W}_{RF,b}^H\mathbf{n}_b \tag{3}$$

Likewise, Eve also uses N_e antennas and N_{RF}^e RF chains to silently listen to the information exploiting hybrid combiner architecture $\mathbf{W}_e = \mathbf{W}_{RF,e}\mathbf{W}_{D,e} \in \mathbb{C}^{N_e \times N_s}$. In a similar fashion, the final processed signal at Eve is indicated as

$$\mathbf{m}_e = \sqrt{P}\mathbf{W}_{D,e}^H \mathbf{W}_{RF,e}^H \mathbf{H}_e \mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D \mathbf{s} + \mathbf{W}_{D,e}^H \mathbf{W}_{RF,e}^H \mathbf{n}_e \tag{4}$$

Owing to shorter wavelengths offered by mmWaves, these waves are affected by tall buildings and other obstacles leading to random scatterings. However, there may exist some common scatterers among different MU. Consequently, Bob and Eve will have a few alike angles of departures (AoDs). The transmitter uses AoDs of desired MU to send original info to Bob. As a result, Eve will also get access to the legitimate message owing to mutual AoDs between desired and undesired MUs. The $\mathbf{H}_b$ is defined as

$$\mathbf{H}_b = \sqrt{\frac{N_a N_b}{N_{cl} N_{ray}}} \sum_{m=1}^{N_{cl}} \sum_{n=1}^{N_{ray}} \beta_{mn} \mathbf{a}_b\left(\theta_{mn}^b\right) \mathbf{a}_a^H\left(\phi_{mn}^b\right) \tag{5}$$

where N_{cl} represents number of clusters (scatterers), every cluster further adds N_{ray} rays. β_{mn} labels the complex gain of the nth ray in the mth cluster with Rayleigh distribution. Alice and Bob follow a uniform linear array (ULA) architecture. $\theta_{mn}^b, \phi_{mn}^b \in [0, \pi]$ signify the AoDs and angle of arrivals (AoAs) for transmitter and Bob for the mnth route, respectively.

The general performance metric used to investigate the secrecy rate of wiretap massive MIMO hybrid precoders for mmWave systems is shown as (Kabalci and Ali, 2020b, 2020a; Kabalcı and Ali, 2020b)

$$R_s = \left(\log_2\left|\mathbf{I}_{N_s} + \mathbf{C}_b\right| - \log_2\left|\mathbf{I}_{N_s} + \mathbf{C}_e\right|\right)^+ \tag{6}$$

$$\mathbf{C}_b \square P/N_s\, \mathbf{R}_{b,n}^{-1} \mathbf{W}_{D,b}^H \mathbf{W}_{RF,b}^H \mathbf{H}_b \mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D \times \mathbf{F}_D^H \mathbf{F}_{RF}^H \mathbf{H}_b^H \mathbf{W}_{RF,b}\mathbf{W}_{D,b} \tag{7}$$

$$\mathbf{C}_e \square P/N_s\, \mathbf{R}_{e,n}^{-1} \mathbf{W}_{D,e}^H \mathbf{W}_{RF,e}^H \mathbf{H}_e \mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D \times \mathbf{F}_D^H \mathbf{F}_{RF}^H \mathbf{H}_e^H \mathbf{W}_{RF,e}\mathbf{W}_{D,e} \tag{8}$$

$$\mathbf{R}_{b,n} \square \sigma_b^2 \mathbf{W}_{D,b}^H \mathbf{W}_{RF,b}^H \mathbf{W}_{RF,b}\mathbf{W}_{D,b} \tag{9}$$

$$\mathbf{R}_{e,n} \square \sigma_e^2 \mathbf{W}_{D,e}^H \mathbf{W}_{RF,e}^H \mathbf{W}_{RF,e}\mathbf{W}_{D,e} \tag{10}$$

where the achievable capacity of desired and undesired MUs are specified by $\mathbf{C}_b$ and $\mathbf{C}_e$, respectively, while $\mathbf{R}_{b,n}$ and $\mathbf{R}_{e,n}$ indicate their corresponding noise covariance matrices.

3. Problem formulation and secured hybrid precoding architecture

The actual problem of a hybrid precoding architecture is expressed as:

$$\begin{aligned}\left\{\mathbf{F}_{RF},\mathbf{F}_{D},\mathbf{W}_{RF,b},\mathbf{W}_{D,b}\right\} &= \arg\max R_s \\ \text{s.t.}\quad \mathbf{F}_{RF}(:,i) &\in \mathcal{T},\forall i=1,...,N_{RF}, \\ \mathbf{W}_{RF,b}(:,i) &\in \mathcal{R},\forall i=1,...,N_{RF,} \\ \left\|\mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_{D}\right\|_F^2 &= N_s.\end{aligned} \tag{11}$$

where the performance of RF precoder and combiner are controlled by $\mathcal{T}$ and $\mathcal{R}$, respectively. $\mathcal{T}$ and $\mathcal{R}$are shown as (Kabalci and Ali, 2020b, 2020a; Kabalcı and Ali, 2020b)

$$\mathcal{T} \triangleq \left\{\left(1/\sqrt{N_a}\right)\cdot e^{j\frac{2\pi x}{2^B}} \,\middle|\, x=1,2,...2^B\right\} \tag{12}$$

$$\mathcal{R} \triangleq \left\{\left(1/\sqrt{N_b}\right)\cdot e^{j\frac{2\pi x}{2^B}} \,\middle|\, x=1,2,...2^B\right\} \tag{13}$$

Phase shifters (PSs) have a very important role in RF precoder and combiner, and directly depend on $\mathcal{T}$ and $\mathcal{R}$, respectively. PSs consider a constant magnitude $1/\sqrt{N_a}$ for ease in this study while their phase quantization is regulated by B number of quantization bits. A low resolution PSs are employed in this manuscript for simplicity. The fundamental objective is to protect original information. Therefore, a secure channel $\mathbf{H}_s$ should be constructed. This $\mathbf{H}_s$ is attained in two-steps. In the first step, the SVD process is applied on $\mathbf{H}_e$ using the following expression.

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{U}_e\Sigma_e\mathbf{V}_e^H \tag{14}$$

where $\mathbf{U}_e$ and $\mathbf{V}_e$ are unitary matrices made of the singular vectors that are directly related to the diagonal matrix Σ_e (nonzero singular valued). In the second step, $\mathbf{H}_s$ is established exploiting Eq. (15).

$$\mathbf{H}_s = \mathbf{H}_b\left(\mathbf{I}\text{-}\mathbf{V}_e\mathbf{V}_e^H\right) \tag{15}$$

Now, Eq. (6) can be reconsidered based on the above expression as follows.

$$R_s \approx R_{\mathbf{H}_s} = \log_2\left|\mathbf{C}_s\right| \tag{16}$$

where

$$\mathbf{C}_s \triangleq P/N_s\,\mathbf{R}_s^{-1}\mathbf{W}_{D,b}^H\mathbf{W}_{RF,b}^H\mathbf{H}_s\mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_D \times \mathbf{F}_D^H\mathbf{F}_{RF}^H\mathbf{H}_s^H\mathbf{W}_{\mathrm{RF},b}\mathbf{W}_{D,b} \tag{17}$$

$$\mathbf{R}_s \triangleq \sigma_b^2\mathbf{W}_{D,b}^H\mathbf{W}_{RF,b}^H\mathbf{W}_{\mathrm{RF},b}\mathbf{W}_{D,b} \tag{18}$$

Now, analog ($\mathbf{F}_{RF}$ and $\mathbf{W}_{RF,b}$) and digital ($\mathbf{F}_{D}$ and $\mathbf{W}_{D,b}$) pairs are needed to meet the design objective. $\mathbf{F}_{RF}$ and $\mathbf{W}_{RF,b}$ are attained exploiting the algorithm discussed in (Tian et al., 2020). Whereas $\mathbf{F}_{D}$ and $\mathbf{W}_{D,b}$ are achieved over an effective channel $\mathbf{H}_{effb} \square \mathbf{W}_{RF,b}^{H}\mathbf{H}_{b}\mathbf{F}_{RF}$ exploiting the GTD scheme.

$$gtd\left(\mathbf{H}_{effb}\right)=\mathbf{QRP}^{H} \tag{19}$$

$$\mathbf{F}_{D}=\mathbf{P}\left(:,i\right),\ i=1,...,N_{s} \tag{20}$$

$$\mathbf{W}_{D,b}=\mathbf{Q}\left(:,i\right),\ i=1,...,N_{s} \tag{21}$$

Further details of the GTD scheme are available in (Kabalcı and Ali, 2020b). In the next step, $\mathbf{F}_{BB}$ is normalized using the following expression.

$$\mathbf{F}_{BB}=\frac{\sqrt{N_{s}}\mathbf{F}_{BB}}{\left\|\mathbf{F}_{RF}\mathbf{F}_{BB}\right\|_{F}} \tag{22}$$

When it comes to Eve, the combiner is generally achieved over an effective channel $\mathbf{H}_{effe}=\mathbf{H}_{e}\mathbf{F}$. However, in our case, it will become as $\mathbf{H}_{effe}=\mathbf{H}_{e}\mathbf{F}+\mathbf{AN}$ to combat the eavesdropping when both Bob and Eve have identical antenna arrays. The combiner for Eve ($\mathbf{W}_{e}$) is acquired exploiting the minimum mean square error (MMSE) filter using the following expression

$$\mathbf{W}_{e}=\left(\rho\mathbf{H}_{effe}\mathbf{H}_{effe}^{H}+\mathbf{I}_{N_{e}}\right)^{-1}\mathbf{H}_{effe} \tag{23}$$

4. Results

The outcome of our system model is analyzed in terms of secrecy rate versus SNR with the aid of different simulation studies. In this context, $N_{a}=N_{b}=N_{e}=192$ is selected whereas $B=2$ quantization bits are used to realize low-resolution PSs. The studies are investigated considering the ULA arrangement. We assume $d=1/\lambda$ antenna spacing at Alice, Bob and Eve. Furthermore, the AoDs and AoAs are supposed to follow uniform distribution in the range of $\left[0,2\pi\right]$. Eve and Bob arbitrarily choose 3~8 scatterers as their transmission route out of 10. Each scatterer is further linked to 10 propagation paths. For simplicity, the noise variance $\sigma_{b}^{2}=\sigma_{e}^{2}=1$. Moreover, fully digital precoder design with PLS acts as a performance benchmark while hybrid precoder based on spatially sparse precoding (SSP) algorithm with no PLS implementation is set as lower bound (Ayach et al., 2014).

The first result presented in Fig. 2, describes the outcomes of AN aided hybrid precoder design based on GTD algorithm for mmWave massive MIMO system. $N_{s}=2,\ N_{RF,a}=N_{RF,b}=N_{RF,e}=4$ conditions are considered in this case. It can be seen from the figure that the hybrid precoder based on GTD with AN reaches to 20 bps/Hz secrecy rate value. In contrast, the GTD without AN realizes almost15 bps/Hz value.

This indicates an improvement of 5 bps/Hz value, which approves the importance of AN. On the other hand, when comparing the performance curves with a lower bound, it can be seen that GTD without AN provides an improvement of 5 bps/Hz value. On the other hand, 10 bps/Hz performance gain is realized in the presence of AN.

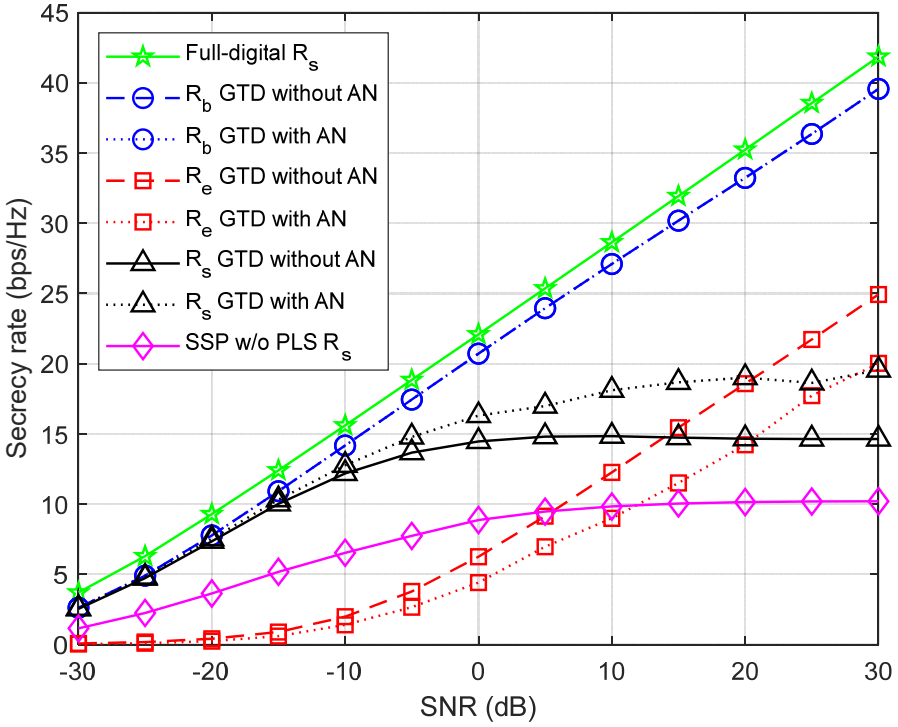


Figure 2. Secrecy rate vs SNR performance curves for

$N_s = 2,\ N_{RF,a} = N_{RF,b} = N_{RF,e} = 4$.

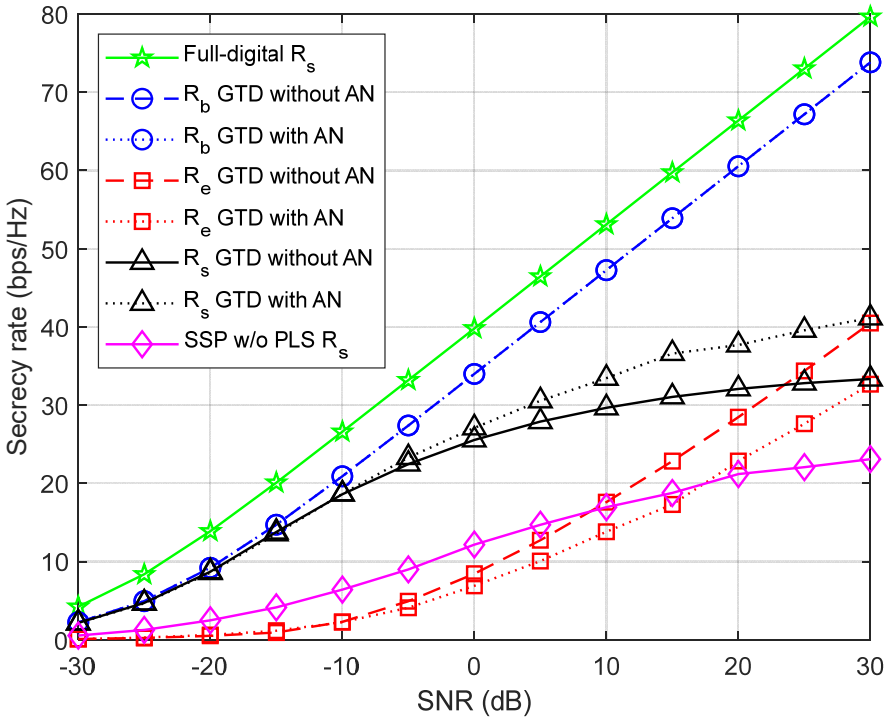


Figure 3. Secrecy rate vs SNR performance curves for

$N_s = N_{RF,a} = N_{RF,b} = N_{RF,e} = 4$.

According to the Fig. 2, the eavesdropping capabilities of Eve are affected using AN. As a result, the overall secrecy rate is alleviated.

The next result is displayed in Fig. 3 that investigates the performance of our model considering the worst case i.e., $N_s = N_{RF,a} = N_{RF,b} = N_{RF,e} = 4$. It is obvious from the figure that the hybrid precoder based on GTD with AN accomplishes a secrecy rate value of around 40 bps/Hz. On the other hand, the GTD scheme without AN realizes nearly 32.5 bps/Hz value. This shows an improvement of 7.5 bps/Hz value, which certifies the positive impact of AN. However, when comparing the performance curves with a lower bound, it can be noticed that GTD without AN offers an improvement of almost 10 bps/Hz value whereas a performance gain of approximately 17.5 bps/Hz is realized in the presence of AN.

In both of the above cases, results approve the impact of AN aided hybrid precoder design based on the GTD scheme. The outcomes clearly indicate that much better results can be attained in the presence of AN as compared to the ones without AN. In simpler words, GTD with AN offers finer transmission in terms of security as compared to GTD without AN and degrades the eavesdropping abilities of Eve.

5. Conclusions

In this manuscript, AN aided protected hybrid precoding architecture exploiting GTD algorithm for mmWave massive MIMO systems is inspected with the help of different simulations. We exploited PSs with $B = 2$ to ease circuit complications. The analog part of this design is achieved using traditional cooperative analog precoder and combiner algorithm while the digital part is attained using GTD algorithm. Moreover, AN is also send along Eve's side to confuse him such that he also receives noise with original info. In this way, eavesdropping capabilities of Eve are challenged and provides secure communication. The simulation outcomes clearly indicate the significance of AN. The system achieves exceptional results in the presence of AN (an improvement of upto 7.5 bps/Hz value), and endorses minimum leakage of information as compared to the ones without AN.

References

- Amarasuriya, G., Schaefer, R.F., Poor, H.V., 2016. Secure communication in massive MIMO relay networks, in: 2016 IEEE 17th International Workshop on Signal Processing Advances in Wireless Communications (SPAWC). Presented at the 2016 IEEE 17th International Workshop on Signal Processing Advances in Wireless Communications (SPAWC), pp. 1–5. https://doi.org/10.1109/SPAWC.2016.7536731
- Ayach, O.E., Rajagopal, S., Abu-Surra, S., Pi, Z., Heath, R.W., 2014. Spatially Sparse Precoding in Millimeter Wave MIMO Systems. IEEE Transactions on Wireless Communications 13, 1499–1513. https://doi.org/10.1109/TWC.2014.011714.130846
- Balasubramanian, V., Otoum, S., Aloqaily, M., Al Ridhawi, I., Jararweh, Y., 2020. Low-latency vehicular edge: A vehicular infrastructure model for 5G. Simulation Modelling Practice and Theory 98, 101968. https://doi.org/10.1016/j.simpat.2019.101968

- Bana, A.-S., de Carvalho, E., Soret, B., Abrão, T., Marinello, J.C., Larsson, E.G., Popovski, P., 2019. Massive MIMO for Internet of Things (IoT) connectivity. Physical Communication 37, 100859. https://doi.org/10.1016/j.phycom.2019.100859
- Bhoyar, P., Sahare, P., Dhok, S.B., Deshmukh, R.B., 2019. Communication technologies and security challenges for internet of things: A comprehensive review. AEU - International Journal of Electronics and Communications 99, 81–99. https://doi.org/10.1016/j.aeue.2018.11.031
- Björnson, E., Larsson, E.G., Marzetta, T.L., 2016. Massive MIMO: ten myths and one critical question. IEEE Communications Magazine 54, 114–123. https://doi.org/10.1109/MCOM.2016.7402270
- Chen Chen, Yue Dong, Xiang Cheng, Na Yi, 2017. An iterative FFT-based antenna subset modulation for secure millimeter wave communications, in: 2017 International Conference on Computing, Networking and Communications (ICNC). Presented at the 2017 International Conference on Computing, Networking and Communications (ICNC), pp. 454–459. https://doi.org/10.1109/ICCNC.2017.7876171
- Gao, Y., Ao, H., Zhou, Q., Feng, Z., Zhou, W., Li, Y., Li, X., 2017. Modeling of satellite communication systems design with physical layer security, in: 2017 International Conference on Wireless Communications, Signal Processing and Networking (WiSPNET). Presented at the 2017 International Conference on Wireless Communications, Signal Processing and Networking (WiSPNET), pp. 1680–1683. https://doi.org/10.1109/WiSPNET.2017.8300047
- Gao, Z., Dai, L., Mi, D., Wang, Z., Imran, M.A., Shakir, M.Z., 2015. MmWave massive-MIMO-based wireless backhaul for the 5G ultra-dense network. IEEE Wireless Communications 22, 13–21. https://doi.org/10.1109/MWC.2015.7306533
- Hossain, E., Hasan, M., 2015. 5G Cellular: Key Enabling Technologies and Research Challenges. arXiv:1503.00674 [cs].
- Kabalci, Y., Ali, M., 2020a. Secrecy rate analysis of hybrid precoders for mmWave communication systems. Physical Communication 41, 101104. https://doi.org/10.1016/j.phycom.2020.101104
- Kabalci, Y., Ali, M., 2020b. Improved Hybrid Precoder Design for Secure mmWave MIMO Communications. ELEKTRON ELEKTROTECH 26, 72–77. https://doi.org/10.5755/j01.eie.26.4.25857
- Kabalcı, Y., Ali, M., 2020a. Performance Assessment of Hybrid Precoders in the Presence of Artificial Noise, in: 2020 2nd Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM). Presented at the 2020 2nd Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM), pp. 350–355. https://doi.org/10.1109/GPECOM49333.2020.9247908
- Kabalcı, Y., Ali, M., 2020b. Secured Hybrid Precoder Design Based on Generalized Triangular Decomposition Method, in: 2020 2nd Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM). Presented at the 2020 2nd Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM), pp. 362–367. https://doi.org/10.1109/GPECOM49333.2020.9247909

- Kabalcı, Y., Ali, M., 2019a. Energy Internet: A Novel Vision for Next-Generation Smart Grid Communications, in: 2019 1st Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM). Presented at the 2019 1st Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM), pp. 96–100. https://doi.org/10.1109/GPECOM.2019.8778477
- Kabalcı, Y., Ali, M., 2019b. Emerging LPWAN Technologies for Smart Environments: An Outlook, in: 2019 1st Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM). Presented at the 2019 1st Global Power, Energy and Communication Conference (GPECOM), pp. 24–29. https://doi.org/10.1109/GPECOM.2019.8778626
- Kapetanovic, D., Zheng, G., Rusek, F., 2015. Physical layer security for massive MIMO: An overview on passive eavesdropping and active attacks. IEEE Communications Magazine 53, 21–27. https://doi.org/10.1109/MCOM.2015.7120012
- Li, X., Zhang, Y., Cadeau, W., 2018. Hybrid Massive MIMO for Secure Transmissions Against Stealthy Eavesdroppers. IEEE Communications Letters 22, 81–84. https://doi.org/10.1109/LCOMM.2017.2762319
- Liu, X., Li, X., Cao, S., Deng, Q., Ran, R., Nguyen, K., Tingrui, P., 2019. Hybrid Precoding for Massive mmWave MIMO Systems. IEEE Access 7, 33577–33586. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2903166
- Mirfananda, A.S., Suryanegara, M., 2016. 5G spectrum candidates beyond 6 GHz: A simulation of Jakarta environment, in: 2016 IEEE Region 10 Symposium (TENSYMP). Presented at the 2016 IEEE Region 10 Symposium (TENSYMP), pp. 30–35. https://doi.org/10.1109/TENCONSpring.2016.7519373
- Mumtaz, S., Rodriguez, J., Dai, L., 2016. mmWave Massive MIMO: A Paradigm for 5G. Academic Press.
- Niu, Y., Li, Y., Jin, D., Su, L., Vasilakos, A.V., 2015. A survey of millimeter wave communications (mmWave) for 5G: opportunities and challenges. Wireless Netw 21, 2657–2676. https://doi.org/10.1007/s11276-015-0942-z
- Panwar, N., Sharma, S., Singh, A.K., 2016. A survey on 5G: The next generation of mobile communication. Physical Communication, Special Issue on Radio Access Network Architectures and Resource Management for 5G 18, 64–84. https://doi.org/10.1016/j.phycom.2015.10.006
- Pi, Z., Khan, F., 2011. An introduction to millimeter-wave mobile broadband systems. IEEE Communications Magazine 49, 101–107. https://doi.org/10.1109/MCOM.2011.5783993
- Rappaport, T.S., MacCartney, G.R., Samimi, M.K., Sun, S., 2015. Wideband Millimeter-Wave Propagation Measurements and Channel Models for Future Wireless Communication System Design. IEEE Transactions on Communications 63, 3029–3056. https://doi.org/10.1109/TCOMM.2015.2434384
- Rappaport, T.S., Sun, S., Mayzus, R., Zhao, H., Azar, Y., Wang, K., Wong, G.N., Schulz, J.K., Samimi, M., Gutierrez, F., 2013. Millimeter Wave Mobile Communications for 5G Cellular: It Will Work! IEEE Access 1, 335–349. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2013.2260813

- Sawada, H., Nakase, H., Sato, K., Harada, H., 2009. A sixty GHz vehicle area network for multimedia communications. IEEE Journal on Selected Areas in Communications 27, 1500–1506. https://doi.org/10.1109/JSAC.2009.091019
- Song, H., Nagatsuma, T., 2011. Present and Future of Terahertz Communications. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology 1, 256–263. https://doi.org/10.1109/TTHZ.2011.2159552
- Su, M., Huang, Y., Zhang, C., Zhang, J., Li, Y., 2017. Hybrid Precoder Design for Millimeter Wave Systems Based on Geometric Construction, in: GLOBECOM 2017 - 2017 IEEE Global Communications Conference. Presented at the GLOBECOM 2017 - 2017 IEEE Global Communications Conference, pp. 1–6. https://doi.org/10.1109/GLOCOM.2017.8254858
- Swindlehurst, A.L., Ayanoglu, E., Heydari, P., Capolino, F., 2014. Millimeter-wave massive MIMO: the next wireless revolution? IEEE Communications Magazine 52, 56–62. https://doi.org/10.1109/MCOM.2014.6894453
- Tian, X., Liu, Q., Wang, Z., Li, M., 2020. Secure Hybrid Beamformers Design in mmWave MIMO Wiretap Systems. IEEE Systems Journal 14, 548–559. https://doi.org/10.1109/JSYST.2019.2923819
- Valliappan, N., Lozano, A., Heath, R.W., 2013. Antenna Subset Modulation for Secure Millimeter-Wave Wireless Communication. IEEE Transactions on Communications 61, 3231–3245. https://doi.org/10.1109/TCOMM.2013.061013.120459
- Wang, S., Li, W., Lei, J., 2018. Physical-layer encryption in massive MIMO systems with spatial modulation. China Communications 15, 159–171. https://doi.org/10.1109/CC.2018.8485478
- Wang, W., He, S., Wu, Y., Wang, H., Huang, Y., Yang, L., 2019. Performance Evaluation and Analysis of Millimeter Wave Communication System. IEEE Systems Journal 13, 159–170. https://doi.org/10.1109/JSYST.2018.2825433
- Wu, Y., Khisti, A., Xiao, C., Caire, G., Wong, K.-K., Gao, X., 2018. A Survey of Physical Layer Security Techniques for 5G Wireless Networks and Challenges Ahead. IEEE Journal on Selected Areas in Communications 36, 679–695. https://doi.org/10.1109/JSAC.2018.2825560
- Yang, N., Wang, L., Geraci, G., Elkashlan, M., Yuan, J., Renzo, M.D., 2015. Safeguarding 5G wireless communication networks using physical layer security. IEEE Communications Magazine 53, 20–27. https://doi.org/10.1109/MCOM.2015.7081071
- Zhang, W., Xia, X., Fu, Y., Bao, X., 2019. Hybrid and full-digital beamforming in mmWave Massive MIMO systems: A comparison considering low-resolution ADCs. China Communications 16, 91–102. https://doi.org/10.23919/JCC.2019.06.008
- Zhu, J., Xu, W., Wang, N., 2017. Secure Massive MIMO Systems With Limited RF Chains. IEEE Transactions on Vehicular Technology 66, 5455–5460. https://doi.org/10.1109/TVT.2016.2615885
- Zou, Y., Zhu, J., Wang, X., Hanzo, L., 2016. A Survey on Wireless Security: Technical Challenges, Recent Advances, and Future Trends. Proceedings of the IEEE 104, 1727–1765. https://doi.org/10.1109/JPROC.2016.2558521

Mekânsal Verilerin Depolandığı İlişkisel Veritabanı Metin Arama İşleminde Sorgu Optimizasyonu

Murat Taşyürek[1]
[1]**Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Kayseri Üniversitesi, Kayseri, Türkiye**
murattasyurek@kayseri.edu.tr

Özet: Konum temelli veriler olarak bilinen mekânsal veriler fiziksel nesnenin coğrafi koordinat sistemindeki sayısal değerler ile temsil edilmesidir. Mekânsal verileri kaydetmek, düzenlemek, görselleştirmek ve analiz etmek için Coğrafi Bilgi Sistemi (Geographic Information System - GIS) yazılımları kullanılır. Mekânsal veriler GIS sistemleri sayesinde yaygın olarak kullanılmakta ve birçok sistemin alt yapısını oluşturmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ve yer yüzünde bulunan bütün nesnelerin mekânsal veri olarak tanımlandığı GIS sistemlerinde arama işlemi ve aranan mekânsal verinin bulunması çok önemlidir. Bu çalışmada mekânsal verilerin depolandığı ilişkisel veritabanı metin arama işleminin daha doğru sonuçlar bulması için sorgu optimizasyonu önerilmiştir. Bu bildiride önerilen yöntem Kayseri Büyükşehir Belediyesine ait gerçek mekânsal verileri ve Oracle ilişkisel veritabanını kullanmıştır. Önerilen sorgu optimizasyonu tabanlı yöntem klasik sorgu yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, önerilen sorgu optimizasyonu tabanlı yöntemin klasik sorgu yöntemine göre kelime sayısı arttıkça çok daha başarı sonuçlar verdiğini göstermiştir.
Anahtar Kelimeler: Mekânsal veriler, Coğrafi bilgi sistemleri, Sorgu optimizasyonu, Akıllı şehir kayseri, Mobil uygulama

1. Giriş

Konum temelli veriler olarak bilinen mekânsal veriler fiziksel nesnenin coğrafi koordinat sistemindeki sayısal değerler ile temsil edilmesidir (Anselin vd., 2010). Mekânsal veriler, belirli bir konumla ilgili veya bu konum hakkında bilgi içeren herhangi bir nesneyi tanımlamak için kullanılır. Mekânsal veriler bina, okul, cami, eczane, göl, dağ veya kasaba gibi yeryüzündeki nesnenin konumunu, boyutunu ve şeklini temsil eder (Taşyürek, 2021). Mekânsal verileri kaydetmek, düzenlemek, görselleştirmek ve analiz etmek için Coğrafi Bilgi Sistemi (Geographic Information System - GIS) yazılımları kullanılır (Taşyürek, 2021). Mekânsal veriler GIS sistemleri sayesinde yaygın olarak kullanılmakta ve birçok sistemin alt yapısını oluşturmaktadır (Reibel, 2007). Yaygın olarak kullanılan ve yer yüzünde bulunan bütün nesnelerin mekânsal veri olarak tanımlandığı GIS sistemlerinde arama işlemi ve aranan mekânsal verinin bulunması çok önemlidir.

Mekânsal veri türleri vektör ve raster olmak üzere kendi içerisinde iki gruba ayrılır. Raster veri grubu genellikle grid formatında hava fotoğrafı ve uygu görüntülerinden oluşurken vektör veri grubu nokta, çizgi ve çokgen geometri veri türünden oluşur (Karduni vd., 2016). İlişkisel veritabanında SQL işlemlerinin ve indeks yapısının hızlı çalışması için mekânsal veriler veri türüne göre farklı farklı tablolarda tutulmaktadır. Verilerin farklı tablolarda tutulması arama işlemini zorlaştırmaktadır ve Taşyürek (Taşyürek, 2021) bu sorunun üstesinden gelmek için veritabanı denormalizasyon yöntemini kullanarak materyalleştirilmiş bir yapı (view) oluşturmuş ve arama işlemini hızlandırmıştır. Ancak denormalizasyon yöntemi ile sorguların cevap verme süresi azalmış olsa da metin tabanlı arama işlemlerinde genellikle yazım yanlışlarından veya aranan mekânsal nesnenin isminin tam olarak bilinmemesinden kaynaklı arama işlemi istenilen performansı verememektedir. Literatürde metin tabanlı arama işlemini için yaygın olarak Elasticsearch yöntemi kullanılmaktadır (Kononenko vd.,2014). Fakat

Elasticsearch yöntemi özellikle büyük veri kümesinde etkili çalışmaktadır ve mekânsal verilerin depolandığı ve güncellendiği ilişkisel veritabanında Elasticsearch yöntemini kullanmak içim mimarinin yeniden yapılandırılması gerekmektedir ve bu işlem birçok sistemi etkileyeceği için zordur.

Bu çalışmada, mekânsal verilerin depolandığı ve güncellendiği ilişkisel veritabanı metin arama işleminin daha doğru çalışması ve aranan kayıtları bulması için sorgu optimizasyonu tabanlı bir yöntem önerilmiştir. Bu bildiride önerilen yöntem Kayseri Büyükşehir Belediyesi'ne (KBB) ait gerçek mekânsal verileri Oracle ilişkisel veritabanı sisteminde kullanmıştır.

2. Problem ve Çözümler

Problem, KBB Akıllı Şehir Kayseri Mobil Uygulaması (Taşyürek vd., 2020) metin arama işleminde ortaya çıkmıştır. Öncelikle, metin arama işlemlerinde kullanılan klasik yöntem olan SQL (Structured Query Language) Like operatörü ile probleme çözüm üretilmeye çalışılmıştır. Fakat, klasik metin arama yöntemi ile mobil uygulamayı kullanan kullanıcıların aramış olduğu konumları (cami, okul, eczane vb.) bulamadığı tespit edilmiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için aranan metin ifadesi kelimelere bölünerek ve metin içerisinde geçen bütün kelimeleri kapsayacak şekilde SQL ifadesi optimize edilerek aranan konum bulunmaya çalışılmıştır.

2.1 Metin Arama Klasik Çözüm

İlişkisel veritabanlarında metin arama işlemleri için Like operatörü kullanılmaktadır. Like operatörü char, nchar, varchar ve varchar2 metin alanlarında arama yapmak için kullanılır. Like operatörü WHERE operatörü ile birlikte kullanılır ve belirtilen özel ifadeye uyan kaydın olup olmadığının sorgulanmasını sağlar. Like operatörü kullanım açısından diğer operatörlerden farklı olarak özel ifade içerisinde bazı karakterler kullanarak arama yapılır (Kim, 1982). Like operatörünün kullanabildiği karakter ve kullanım amacı aşağıda listelenmiştir.

- % ifadesi, % karakterinin bulunduğu yere sıfır veya daha fazla sayıda karakter geleceğini ifade etmektedir.
- _ ifadesi, _ karakterinin bulunduğu yere yalnızca bir karakter geleceğini ifade etmektedir.
- [] ifadesi, yalnızca parantez içerisine yazan karakterlerin geleceğini ifade etmektedir.
- [^] ifadesi, parantez içerisindeki karakterlerin geçmeyeceğini ifade etmektedir.

Tablo 1'de KBB'den alınan ve bütün mekânsal verilerin depolandığı tablonun yapısı gösterilmiştir.

Tablo 1. Veritabanı Tablo Yapısı

Sütun Adı	Veri Tipi	Açıklama
KayitNo	Rakam	Her bir kayıt için oluşturulan ve tekil olan alandır.
Adi	Metin	Mekânsal verinin adıdır.
Geometri	Mekânsal veri	Nokta, çizgi veya çokgen şeklinde olan geometrik veridir.
Turu	Metin	Mekânsal nesnenin türünü göstermektedir.
Ilce	Metin	Mekânsal verinin hangi ilçe sınırları içerisinde bulunduğunu göstermektedir.
Mahalle	Metin	Mekânsal verinin hangi mahalle sınırları içerisinde bulunduğunu göstermektedir.
CSBM	Metin	Mekânsal verinin hangi ilçe sınırları CSBM'ye bağlı olduğunu göstermektedir.
BinaAdi	Metin	Mekânsal verinin bulunduğu binanın ismini göstermektedir.

Akıllı Şehir Kayseri Mobil Uygulaması için Metin Arama Klasik yöntemde Tablo 1'de bulunan Adi sütunu için Like operatörü ile arama yapılmıştır. Oracle ilişkisel veritabanı için klasik metin arama yönteminin sorgusu Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de bulunan MV_KBB_ALL Tablo 1'de detaylıca anlatılan veritabanı tablosunu ve P_ARANAN_CUMLE ise aranan metin ifadesini göstermektedir.

```
SELECT * FROM MV_KBB_ALL WHERE ADI LIK '%||P_ARANAN_CUMLE||%'
```

Şekil 3. Klasik Metin Arama Sorgusu

Ancak kullanıcılar aramış oldukları mekânsal noktaların isimlerini yanlış yazabilmekte veya kelime dizilişi olarak veritabanında kayıtlı olan dizilişten farklı olarak arama yapmakta bu nedenle aramış olduğu sonuca ulaşamamaktadır. Kullanıcıların aramış oldukları verileri erişebilmesi için sorgu optimizasyonu tabanlı metin arama yöntemi önerilmiştir.

2.2 Metin Arama Sorgu Optimizasyonu Tabanlı Çözüm

İlişkisel veritabanında klasik metin arama işlemi ile bir cümle arama yapıldığında arama yapılan cümlenin veritabanında depolanan cümle ile aynı dizilişte olması gerekmektedir. Aranan cümle veritabanında depolanan dizilişinden farklı olur ise sorgu cümlesi kayıt bulamayacaktır. Bu sorunun üstesinden gelmek ve Akıllı Şehir Kayseri Mobil Uygulamasında kullanıcıların aramış oldukları mekânsal nesneleri bulması için

sorgu optimizasyon yöntemi önerilmiştir. Oracle ilişkisel veritabanında 5 kelime içeren cümle için optimize edilmiş metin arama yönteminin sorgusu Şekil 2'de gösterilmiştir.

```
SELECT * FROM (
SELECT M.*, UTL_MATCH.EDIT_DISTANCE_SIMILARITY(ADI,P_ARANAN_CUMLE) BENZERLIK_ORANI
FROM MV_KBB_ALL M WHERE  ( ADI LIKE '%||P_ARANAN_KELIME1||%'
OR ADI LIKE '%||P_ARANAN_KELIME2||%'
OR ADI LIKE '%||P_ARANAN_KELIME3||%'
OR ADI LIKE '%||P_ARANAN_KELIME4||%'
OR ADI LIKE '%||P_ARANAN_KELIME5||%') )
ORDER BY BENZERLIK_ORANI ASC
```

Şekil 4 Optimize Edilmiş Metin Arama Sorgusu

Şekil 2'de kullanıcıların aramış oldukları mekânsal noktaları bulması ve aranan cümlede bulunan kelime dizilişlerinin farklı olmasından kaynaklanan sorunları ortadan kaldırmak için cümle kelimelere bölünerek kelime bazlı arama işlemi yapılmıştır. Ancak, kelimelere bölerek arama işleminde sorgu istenilen sonucu verse aranan nokta kayıtlarda en sonda gelmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için UTL_MATCH. EDIT_DISTANCE_SIMILARITY fonksiyonu kullanılmıştır. UTL_MATCH kütüphanesinde bulunan EDIT_DISTANCE_SIMILARITY fonksiyonu iki kelime arasındaki değişen karakter sayısını göstermektedir (Urbanoski vd., 2018). Değişim sayısı az olan kayıt kullanıcının aramış olduğu kayıt olma ihtimali yüksektir ve order by operatörü ile bu kayıtların ilk sırada gelmesi sağlanmıştır.

3. Araştırma Sonuçları

Bu çalışmada KBB'den alınan Oracle ilişkisel veritabanında depolanan mekânsal veriler kullanılmıştır. Tablo 1'de detaylıca anlatılan veritabanı tablosunda 574.274 adet kayıt bulunmaktadır. Deneysel çalışmalar 574.274 adet gerçek veri üzerinde yapılmıştır. Bu çalışmada yapılan deneyler Intel Xenon Gold 5118 CPU 2.30 GHz (4 Çekirdek) 16 GB Ram 600 GB SSD disk özellikleri ve Windows Server 2012 işletim sistemine sahip sunucu üzerinde gerçekleştirilmiştir.

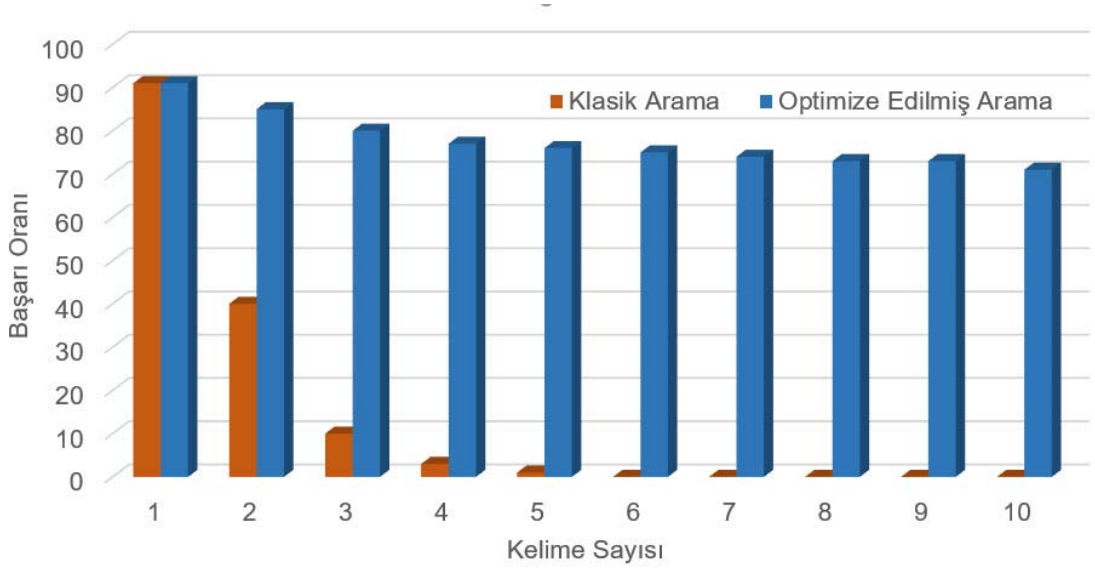
3.1. Deneysel Sonuçlar

Klasik metin arama ve önerilen optimize edilmiş metin arama yöntemlerinin sonuçları karşılaştırmak için arama sonuçlarının başarı oranları incelenmiştir. Aranan kelime sayısı ve toplam arama sayısına göre yöntemlerin başarıları irdelenmiştir. Tablo 2'de aranan kelime sayısı, toplam arama sayısı, klasik arama yönteminin başarı oranı ve önerilen optimize edilmiş arama yönteminin başarı oranı gösterilmiştir. Şekil 3'te ise yöntemlerin aranan kelime sayısına göre başarı oranı grafik olarak sunulmuştur.

Tablo 2. Arama Genel Bilgisi

Kelime Sayısı	Arama Sayısı	Klasik Yöntem	Önerilen Yöntem
1	50.230	91	91
2	40.021	40	85
3	18.037	10	80
4	10.615	3	77
5	6.123	0	76
6	2.687	0	75
7	1.678	0	74
8	1.378	0	73
9	1.203	0	73
10	785	0	71

Tablo 2 ve Şekil 3'te görüldüğü üzere sadece bir kelime arandığı durumda her iki yöntemde aynı sonucu vermektedir. Çünkü bu durumda her iki yönteminde sorgusu aynı olmaktadır. Kullanıcılar genellikle 1 veya 2 kelime ile arama yapmayı tercih etmektedir. Kelime sayısı artıkça klasik arama yönteminin doğru sonucu bulması için kullanıcının arama işlemini veritabanında kayıtlı olduğu formatta araması gerekmektedir. Bu nedenle kelime sayısı artıkça klasik arama yönteminin performansı düşmektedir. 5 veya üzerinde kelime arandığı durumda kullanıcıların harf hatasından veya veritabanında yazılmış olan ile birebir aynısını arayamadığından dolayı aranan hiçbir kayda ulaşmamıştır. Önerilen optimize edilmiş metin arama yöntemi ise aranan metin ifadeyi kelimelere bölüm her kelime için aslında arama yaptığı için ve en çok benzeyen kaydı ön planda gösterdiği için başarı oranı daha yüksek çıkmıştır. Klasik arama yöntemi 5 veya daha fazla kelime hiçbir kayıt bulamazken önerilen yöntem 10 kelime arandığı durumda bile %71 başarı oranı ile ilgili kayıtları bulmaktadır.

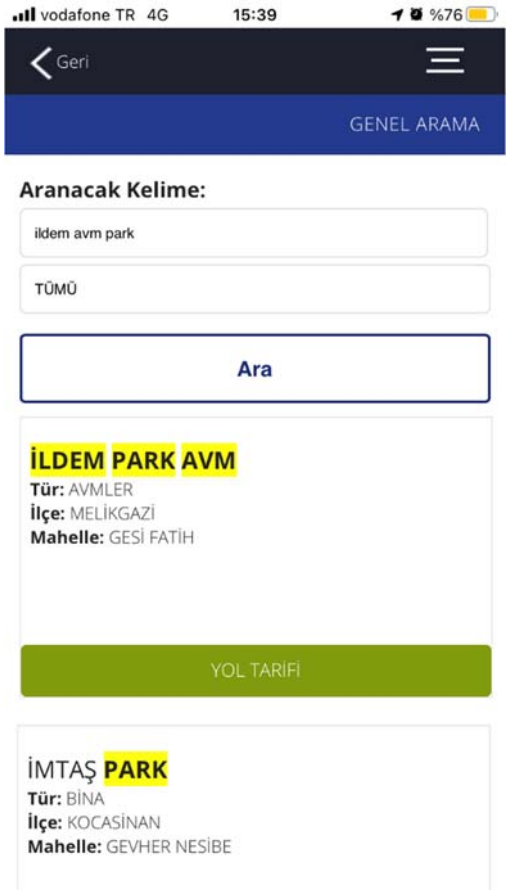


Şekil 5 Yöntemlerin Kelime Sayısına Göre Başarı Oranı

Metin arama işleminde klasik yöntem sadece aranan cümle tek kelimeden oluştuğunda doğru sonuçlar üretmektedir. Aranan kelimede birden fazla kelime olduğunda klasik yöntem sonuç üretememiştir. Önerilen sorgu optimizasyon tabanlı yöntem ise aranan cümleleri kelime bölerek aradığı için doğru sonuçlar üretmektedir.

4.2. Akıllı Şehir Kayseri Mobil Uygulaması Arama Sonucu

Önerilen optimize edilmiş metin arama yöntemi Kayseri Büyükşehir Belediyesi kurumsal mobil uygulaması olan Akıllı Şehir Kayseri Mobil uygulamasında aktif olarak kullanılmaktadır. KBB mobil uygulaması Google Play Store ve App Store'dan ücretsiz olarak indirilebilmektedir. Mobil uygulamada açılan genel arama ekranında arka planda önerilen optimize edilmiş metin arama yöntemi çalışmaktadır. Kullanıcılar kelimeler arasında genellikle boşluk kullanmaktadır ve bu nedenle kelime bölüm işlemi boşluk karakterine göre yapılmıştır. Önerilen yöntem aranan mekânsal konumun isminin kelimeleri yanlış yazılsa bile aranan kayıtları ilk sırada göstermektedir. Şekil 4'te İldem avm park cümlesi aranmıştır. Aranan cümlede bulunan kelime dizilimi ile Oracle veritabanında bulunan kelime dizilimi aynı olmamasına rağmen önerilen yöntem kullanıcının aramış olduğu mekânsal noktayı bulmakta ve sıralamada ilk sırada göstermektedir.



Şekil 6 Metin Arama Sorgu Optimizasyonu Sonucu

4. Sonuçlar

Mekânsal veriler GIS sistemleri sayesinde yaygın olarak kullanılmakta ve birçok sistemin alt yapısını oluşturmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ve yer yüzünde bulunan bütün nesnelerin mekânsal veri olarak tanımlandığı GIS sistemlerine arama işlemi ve aranan mekânsal verinin bulunması çok önemlidir. Bu çalışmada, mekânsal verilerin depolandığı ilişkisel veritabanında metin arama işleminin başarısını artırmak için sorgu optimizasyonu tabanlı yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntemin sonuçları ile klasik metin arama yöntemin sonuçları KBB'den alınan gerçek veriler kullanılarak ile karşılaştırılmıştır. Deneysel değerlendirmelerde önerilen yöntemin aranan konumun kelime sırasını yanlış yazılsa bile ilgili kaydı ilk sırada getirdiği görülmüştür. Deneysel değerlendirmeler, klasik arama yönteminin 5 ve üzeri kelime arandığında hiçbir sonuç bulamadığını, önerilen yöntemin en kötü durum olan 10 kelime arandığında bile %71 başarı oranı ile ilgili kayıtları bulduğunu göstermiştir.

5. Teşekkür

Kayseri Büyükşehir Belediyesi'ne ilişkisel veritabanında depolanan ve güncellenen mekânsal verileri paylaştığı için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Anselin, L., Syabri, I. and Kho, Y. (2010). GeoDa: an introduction to spatial data analysis. In Handbook of applied spatial analysis. Springer, pp. 73-89
- Karduni, A., Kermanshah, A. and Derrible, S. (2016). A protocol to convert spatial polyline data to network formats and applications to world urban road networks. Scientific data, 3(1), pp. 1-7.
- Kim, W. (1982). On optimizing an SQL-like nested query. ACM Transactions on Database Systems (TODS), 7(3), pp. 443-469.
- Kononenko, O., Baysal, O., Holmes, R. and Godfrey, M. W. (2014). Mining modern repositories with elasticsearch. In Proceedings of the 11th working conference on mining software repositories, pp. 328-331.
- Reibel, M. (2007). Geographic information systems and spatial data processing in demography: a review. Population Research and Policy Review, 26(5), pp 601-618.
- Taşyürek, M. (2021). Mekânsal Verilerin Sıklıkla Güncellendiği Coğrafi Bilgi Sistemleri Arama İşleminde Denormalizasyon Yöntemi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (24), pp. 18-23.
- Taşyürek, M. (2021). Mekân-Zamansal Veri Madenciliği Yöntemi ile Otobüs Durak İhlallerinin Tespiti. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (24), pp. 449-454.
- Taşyürek, M. and Çelik, M. (2020). Akıllı Durak Sistemindeki Araç Seyahat Sürelerinin Birleşik Yapay Sinir Ağları Kullanarak Tahmini. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, Ejosat Special Issue 2020 (ARACONF), pp. 72-79.
- Urbanoski, K., Kenaszchuk, C., Inglis, D., Rotondi, N. K., and Rush, B. (2018). A system-level study of initiation, engagement, and equity in outpatient substance use treatment. Journal of substance abuse treatment, 90, pp. 19-28.

AGRICULTURAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

Rehabilitation Of Degraded Shooting Range Soil With Iron Hydroxyl Phosphate, Lignin And Vachellia Nilotica L. Biochar: Assessment Through Heavy Metals Distribution In Barley And Soil Enzymatic Activities

Muhammad Iqbal[1], Shahbaz Ali Khan[2], Hafiz Muhammad Tauqeer[3], Maryam Fatima[1], Veysel Turan[4]
[1]Department of Environmental Sciences and Engineering, Government College University, Faisalabad, 38000 Pakistan.
[2]Department of Environmental Sciences, University of Okara, Okara, 56300, Pakistan.
[3]Department of Environmental Sciences, University of Gujrat, 50700, Gujrat, Pakistan.
[4]Department of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, Bingol University, 12000, Bingol, Turkey.
lqbal.farhad@gmx.at

Abstract: Expeditious urbanization and population boom have resulted in the shrinkage of productive agricultural lands. Resultantly, rehabilitation of degraded lands like salt-affected, sodic, nutrient-deficient and sandy soils for crop production is successfully being carried out by the scientists to overcome malnutrition and hunger. However, degraded lands like shooting range soils (SRSLs) and battlefields which were extensively spread in the 20th century, are at all times overlooked by the scientists for their rehabilitation to fertile agricultural lands. The novelty of our research is an attempt to rehabilitate SRSL to productive agricultural land with the use of cheap and effective amendments. The SRSL in this pot experiment was amended with iron hydroxyl phosphate (FHP), lignin (LN) and biochar (BH) (at 2.5 and 5% rates) to assess the Pb, Cd, Cu and Ni bioavailability in SRSL, and their corresponding distribution in barley plant as a test crop. Likewise, treatments effect on soil enzymatic activities, grain nutritional status, and plant oxidative stress were also scoped. Results affirm that BH5% and FHP5% treatments significantly reduced Pb, Cd, Ni, and Cu bioavailability in SRSL up to 83−84%, 83−85%, 75−77%, and 51−55%, respectively, while reducing their concentrations up to 45−48%, 45−51%, 50−51%, and 55−58% in grain, in contrast to control. Likewise, the activities of β-glucosidase, phosphomonoesterase, urease, catalase, and acid phosphatase depicted the highest in BH5% followed by LN5% treatment, compared to control. The BH5%, FHP5%, and LN5% treatments depicted the highest grain biochemistry, while improvement in plant biomass and oxidative stress alleviation were observed with BH5% and LN5% treatments, compared to control. Except for Ni, the rest of metals concentrations in grain were higher than permissible limit of WHO. We suggest further pot and field trials involving the usage of higher doses of BH, FHP, and LN in SRSL to bring grain HMs concentrations below critical limits.
Keywords: Degraded lands, Rehabilitation, Shooting range soil, Amendments, Soil enzymes, Grain biochemistry

1. Introduction

Land degradation, one of the major issues nowadays having 40 to 490 billion US$ global economic impact, is negatively affecting the environment quality, agronomic production, and economic development of the countries which depend mainly on agriculture (Nkonya et al., 2016; Lal, 2015). According to an estimate, a huge surface of about 3.6 billion ha that is 70% of drylands is extensively degraded and is comprised of salt-affected soils, saline soil, sodic soil and saline-sodic soil (Li et al., 2019), nutrient-deficient soils, heavy metals (HMs) polluted soils, sandy soil (Khan et al.,

2017), battlefields and HMs loaded shooting range soils (SRSLs) (Briggs et al., 2016; Radziemska et al., 2019).

On the other hand, the population of our globe will outpace 9 billion by 2050. Since 95% of human consumables are grown on soil, proper management of existing agricultural land and rehabilitation of degraded lands is very crucial to avoid food insecurity and ecological disturbance (Cleland, 2013; Lal, 2015). In the past decades, fruitful outcomes of extensive research have resulted in the rehabilitation of salt-affected, HMs polluted, drylands and sandy soils for secure food production with low economic costs and improved soil functions (Khan et al., 2017; Shahbaz et al., 2018a, b; Shahbaz et al., 2019; Yirdaw et al., 2017). Although in the 20th century, the use of ammunition and explosives in battlefields and SRSLs was widespread, the scientific literature pool is unable to provide any information regarding the rehabilitation of battlefields and SRSLs for restoring the soil functions and safer food production on them.

Since shooting ranges [SR(s)] are one of the degraded soils that exhibit elevated concentrations of HMs, poor soil functions, low enzymatic activities, and very limited soil biota are reported in them (Tandy et al., 2017). Shooting ranges are a potential source of a variety of heavy metals into the soil system, they are harmful to the environment (Okkenhaug et al., 2016; Tandy et al., 2017; Lewińska and Karczewska, 2019). There are more than 100,000 SRs in the world which include 700 SRs in Spain (Rodríguez-Seijo et al., 2016), 10,000 firing ranges in the United States (Fayiga and Saha, 2016), and 500 small arms in Norway (Mariussen et al., 2015).

It is stated that a significant amount of HMs deposits such as Pb ranging from 103 to 72,600 tons, Sb from 12 to 1900 tons, and Cu up to 75 tons have been reported in the SRs of the world (Mariussen et al., 2015; Okkenhaug et al., 2016; Tandy et al., 2017). Briefly, for this reason, wide ranges of Pb, Cu, Sb, and other HMs concentrations have been detected in the SRSLs of different countries across the globe (Fayiga and Saha, 2016; Lewińska and Karczewska, 2019; Lewińska et al., 2017; Okkenhaug et al., 2016; Rajapaksha et al., 2015; Rodríguez-Seijo et al., 2016).

Such degraded SRSLs can be reclaimed by carefully deploying some high-efficiency amendments and in-situ immobilization of toxic metals in the polluted areas is a widely accepted method due to its greater efficiency, sustainability, and cost-effectiveness for minimizing the mobility and bioavailability of HMs in the SRSLs (Tandy et al., 2017; Yuan et al., 2017). Iron compounds are well known to have a firm potential to underrate the deleterious effects of toxic HMs by immobilizing them in SRSLs (Mariussen et al., 2015; Okkenhaug et al., 2016; Tandy et al., 2017). Additionally, different phosphate compounds are well known for their capacity to form various insoluble compounds after reacting with HMs and have been widely applied in SRSLs to render the mobility and bioavailability of Cd, Cu, Sb, Zn and especially Pb in them (Cao et al., 2008; Fayiga and Saha, 2016; Seshadri et al., 2017). Biochar (BH) is a solid substance obtained from the decomposition of biomass under oppressive heat in an anaerobic environment (Rajapaksha et al., 2015). It has great effects on soil properties, plant growth, nutrient cycling, microbial population, and enzymatic activity (Khan et al., 2017). Previously, the significance of BH to immobilize HMs in SRSL was described in

detail in the literature (Rajapaksha et al., 2015; Sanderson et al., 2018). Recently, a low-cost biopolymer “lignin” (LN) that occurs naturally in wood, has been widely used to immobilize different metals in polluted mediums because of having discrete properties to chelate different metals (Guo et al., 2008; Li et al., 2018; Wu et al., 2018). In a recent investigation, the efficacy of LN to immobilize Pb and Cd in metal-polluted soils is broadly described (Li et al., 2018).

To date, field and pot investigations have merely reported the reduction in HMs bioavailability in SRSLs after the addition of different stabilizing agents. However, there stands not a single study where an effort was made to convert decommissioned/abandoned SRSLs to arable fields for crop production while utilizing cheap HMs immobilizing agents. Accordingly, the main objectives of this investigation were 1) to appraise the competence of BH, LN, and iron hydroxyl phosphate (FHP) on immobilization of different HMs in SRSL, 2) to test the relative suitability of each immobilizing agent on the bioavailability of HMs, and soil enzyme activities in SRSL and 3) to observe the effect of amended SRSL on the metal distribution, growth, grain nutritional quality and antioxidant defense machinery of barley as a test crop grown in it. Overall, the preeminent purpose of our effort was to investigate the feasibility to rehabilitate HMs exhibiting SRSL for crop production after amending it with low-cost immobilizing agents. Outcomes of this data can give insight into the rehabilitation of SRSLs for safer food production to feed the growing global population.

2. Materials and Methods

2.1. Site description, SRSL collection, and its analysis

The degraded SRSL was collected from Nawabshah (average annual temperature = 26.6 °C and 143 mm annual precipitation), Pakistan. This SR was regularly used for training security officials. Soil samples were collected at a depth of 0−30 cm. All samples were mixed to achieve a homogenized sample. The soil was air-dried and sieved (2 mm size mesh sieve) to remove bullet fragments, stones, and other larger objects. The physicochemical properties of SRSL were analyzed by following the standard methods. Soil texture was determined by Gee and Bauder (1986) method. Calibrated pH meter was deployed to measure pH of SRSL (WTW 7110, Weilheim, Germany) in a soil/water mixture (1:2.5) at 25 °C subsequently, its 1 h shaking (McLean, 1982). The calibrated EC meter was diploid to measure EC of SRSL (BANTE, DDS−12DW). Similarly, the CEC of soil was calculated by the method of Rhoades (1982). Walkley-Black method was used for the determination of soil organic matter contents after measuring soil organic carbon (Jackson, 1962). The $CaCO_3$ content in the soil was determined by Allison and Moodie (1965). The total P in soil was calculated by the method proposed by Watanabe and Olsen (1965), while soil exchangeable K was estimated by a process recommended by Richards (1954). In order to check the bioavailable fractions of HMs in the SRSL, 0.005 M DTPA extraction was used (Lindsay and Norvell, 1978). The “pseudo” total concentrations of HMs were determined after open flask digestion in aqua regia (HCl: HNO_3, 3:1 v/v) (Chen and Ma, 2001). Both, the HMs concentrations in DTPA and aqua regia extracts were determined by ICP-MS (PerkinElmer's NexION® 2000 ICP-MS). The data of the

aforementioned parameters are illustrated in Table 1. All analyses were performed in three replications.

Table 4 Physiochemical characteristics of SRSL, BH, LN and FHP employed in this pot experiment.

Component	Parameter	Unit	Value
SRSL	**Textural Class**	Clay Loam	–
	Sand	%	39
	Silt	%	30
	Clay	%	31
	O.M.	%	0.77
	Corg	%	0.45
	CE_e	dSm^{-1}	2
	pH	–	8
	CEC	$Cmol_c\ kg^{-1}$	12.9
	$CaCO_3$	%	3.9
	SAR	–	11.6
	Total Pb	$mg\ kg^{-1}$	755
	Total Cd	$mg\ kg^{-1}$	23.2
	Total Ni	$mg\ kg^{-1}$	59.9
	Total Cu	$mg\ kg^{-1}$	280
	DTPA-Pb	$mg\ kg^{-1}$	2.8
	DTPA-Cd	$mg\ kg^{-1}$	1.44
	DTPA-Ni	$mg\ kg^{-1}$	1.63
	DTPA-Cu	$mg\ kg^{-1}$	2.46
BH	**CE_e**	dSm^{-1}	3.1
	pH	–	8.5
	C:N ratio	–	49.9
	$CaCO_3$	%	1.1
	SAR	–	7.1
	CEC	$Cmol_c\ kg^{-1}$	33.7
	Total Pb	$mg\ kg^{-1}$	6.6
	Total Cd	$mg\ kg^{-1}$	7.2
	Total Ni	$mg\ kg^{-1}$	11.8
	Total Cu	$mg\ kg^{-1}$	99.5
LN	**C**	%	60.4
	H	%	6.1
	O	%	33.2
	N	%	0.3
	CEC	$Cmol_c\ kg^{-1}$	27.9
	pH	–	9.8
$Fe_{1.34}PO_4(OH)$	**Fe**	%	40.1
	P	%	16.6
	Fe: P	–	1.34:1
	H	%	0.5
	O	%	42.8
	pH	–	7.9

2.2. Immobilizing agents used in this study

Overall, three amendments BH, LN and FHP were used for the stabilization of HMs in SRSL. The BH was prepared by pyrolyzing Vachellia nilotica L. feedstock at 650 °C. After this, BH was dried, ground in a blender, sieved (2 mm mesh size sieve), and stored in a desiccator. Similarly, FHP was prepared according to Yuan et al. (2017) and reference therein. The LN used in our study was purchased from Jinan Yuansheng Chemical Technology Co., Ltd., Licheng District, Jinan, Shandong, China. The physicochemical properties of all these amendments are illustrated in Table 1.

2.3. Design of the pot experiment

The SRSL was mixed with BH, FHP, and LN at two different rates (2.5% and 5% w/w of SRSL) to obtain seven treatments (Table 2). These experimental treatments were incubated for six weeks in a dark place (25 °C) at 65% WHC. The seeds of barley variety “Rakshan−10” were sown to 5 kg pots and kept in the open experimental area (temperature = 25 °C and 40−50% humidity). After germination, plants were fertilized with a liquid fertilizer “Wuxal Super” according to the suggested dilution. The plants were allowed to grow for 120 days till the ears became golden brown. Plant height data were recorded with a measuring tape before harvest.

Table 2 Overview of the treatment plan considered in this pot experiment.

Treatments	Abbreviations	Amount of amendments incorporated in each pot (g pot^{-1})
Control	Control	--
Biochar2.5%	BH2.5%	125
Biochar5%	BH5%	250
$FeHPO_4$2.5%	FHP2.5%	125
$FeHPO_4$5%	FHP5%	250
Lignin2.5%	LN2.5%	125
Lignin5%	LN5%	250

2.4. Appraisal of the chlorophyll contents, relative water content, antioxidant enzymes activities and reactive oxygen species contents in barley leaf

The chlorophyll a (Chl−a), chlorophyll b (Chl−b), and carotenoid contents were assessed via Hiscox and Israelstam (1979). The relative water content (RWC) was calculated according to Pask et al. (2012). The supernatant used for the determination of antioxidant enzymes such as SOD, CAT and APX was prepared with a fresh leave sample (500 mg) that was homogenized with 4 mL of potassium phosphate (K−P) buffer (50 mM, pH = 7), AsA (1 mM), β-mercaptoethanol (5 mM), KCl (100 mM) and glycerol 10% (w/v) and centrifuged at 11,500 × g. The activity of SOD was estimated by the method of El-Shabrawi et al. (2010). The activity of CAT was assessed by deploying the methodology of Aebi (1984), APX by the method of Nakano and Asada (1981), the glutathione (GSH) concentration by Sedlak and Lindsay (1968), and proline (PL) content (Bates et al., 1973).

The MDA content was estimated via 500 mg fresh leaf tissue sample. An extract was formulated by taking leaf tissue in TCA (5 mL, 0.1%) and supernatant (2.5 mL) was

achieved after the mixture was centrifuged at 10,000×g (15 min). Later, this supernatant was cooled on an ice slab after the addition of 1 mL TBA (0.5% w/v) in 20% TCA and, heating at 95 °C for 30 min. The absorbance was recorded at 532 and 600 nm, respectively, via a spectrophotometer. Beer and Lambert's equation was adopted to appraise the variation in the absorbance to determine MDA content (Jambunathan, 2010). The content of H_2O_2 was estimated by the process described by Velikova et al. (2000). Likewise, the generation rate of superoxide (O_2^-) was measured by the method described by Yang et al. (2011) by taking the absorbance at 530 nm via a spectrophotometer (Nahar et al., 2016).

2.5. Harvesting and analysis of plant and soil after the execution of the pot experiment

The plants were cut, washed, and parted into shoots and ears. The ears were manually dehulled to obtain barley grain. Afterward, the soil from the individual pot was achieved, air-dried, and sieved (2 mm size mesh sieve) to remove fine roots. Before that, coarse roots were manually collected. The roots and shoots of barley were washed to remove adhered dust and HMs attached to them. Plant biomass (roots, shoots, and grain) was dried at 70 °C for 24 h in an oven (Memmert, model 100-800, Schwabach, Germany) to obtain a consistent weight value. Afterward, these plant parts were ground in a mill (IKAWerke, MF 10 Basic, Staufen, Germany), sieved (0.5 mm size mesh sieve), and digested in a di-acid mixture (HNO_3: $HClO_4$ = 2: 1) in an open flask digestion system (Jones and Case, 1990). Likewise, DTPA-extractable metals (Ni, Cd, Cu, Pb) from the post-harvest soil were extracted with 5 mM DTPA extractant (1:2 ratio for the soil to DTPA extractant) (Lindsay and Norvell, 1978). Finally, the concentrations of HMs in plant digests (roots, shoots, and grain) and soil DTPA extracts were determined by ICP-MS.

2.6. Assessment of the activities of soil enzymes after plant harvest

A considerable magnitude of air-dried post-harvested SRSL was further used to evaluate the activities of various soil enzymes. The activity of urease in soil was assessed by the method described by Kandeler and Gerber (1988) and the activity of β-glucosidase in post-harvested soil was appraised by the procedure of Eivazi & Tabatabai (1988). The reduction rate of the ρ-nitrophenyl substrate was documented at 464 nm via a spectrophotometer. Correspondingly, catalase activity was measured by observing the consumption of H_2O_2 by the soil (Xu and Zheng, 1986). Soil acid phosphatase activity was assayed by the method of Tabatabai and Bremner (1969). However, ρ-nitrophenyl phosphate contents were adjusted in the reaction mixture and absorbance was calculated at 400−420 nm via a spectrophotometer. The phosphomonoesterase activity in the soil was determined by Paz-Ferreiro et al. (2014).

2.7. Assessment of grain biochemical contents

Barley grain was analyzed to appraise the contents of fiber, protein, starch, fat, polyphenols, and phytates by using standard methods. Protein-dye binding technique was used for measuring the protein content in grain (Bradford, 1976). The content of fat and fiber in grain was analyzed by the procedures described by AOAC (2003). The starch content in grain was estimated via the iodine test by keeping glucose as a standard (Sullivan, 1935). The polyphenol content in barley grain was assessed by

taking up the Folin Ciocalteu procedure (Singleton et al., 1999) via obtaining a gallic acid curve. The method purposed by Haug and Lantzsch (1983) was used to record phytate content in the grain.

2.8. Statistical analysis

This experiment was conducted in a completely randomized design (CRD). All treatments were replicated thrice and Microsoft Excel 2013 was used for the calculation of standard error (SE) of each treatment. The interpretation of the data was performed through a one-way analysis of variance (ANOVA) with the help of Statistix 8.1® (Analytical Software, Tallahassee, USA). Subsequently, LSD test (least significant difference) was used to observe the significant difference (at $P < 0.05$) between the treatment means (Steel et al., 1997).

3. Findings

3.1. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on HMs bioavailability in SRSL

The analysis of grain size distribution (in the < 2 mm fraction) showed that the textural group in the earthy fraction of SRSL samples was clay loam (Table 1). This SRSL was poor in organic matter, where the content of OC was 0.45 mg kg^{-1} with a pH value of 8. Except for the total concentrations of Ni in our SRSL, the concentrations of Pb, Cd, and Cu were above the safer limits as suggested by WHO/FAO (2007). The bioavailable fractions (in DTPA-extract) of Pb, Cd, Ni, and Cu in post-harvest soil of all treatments were within the extent from 1.80 to 3.50, 0.97−1.95, 1.24−2.55, and 1.34−3.18 mg kg^{-1} soil, respectively (Fig. 1). Incorporation of BH, FHP, and LN at both rates (2 and 5%) in SRSL significantly reduced the DTPA-extractable fractions of Pb, Cd, Ni, and Cu in post-harvest soil, compared to control treatment (Fig. 1). In this context, the FHP5% and BH5% treatments were able to significantly reduce the Pb, Cd, Ni, and Cu up to 58%, while application of LN5% decrease concentrations of Ni and Cu up to 53%, compared to the control.

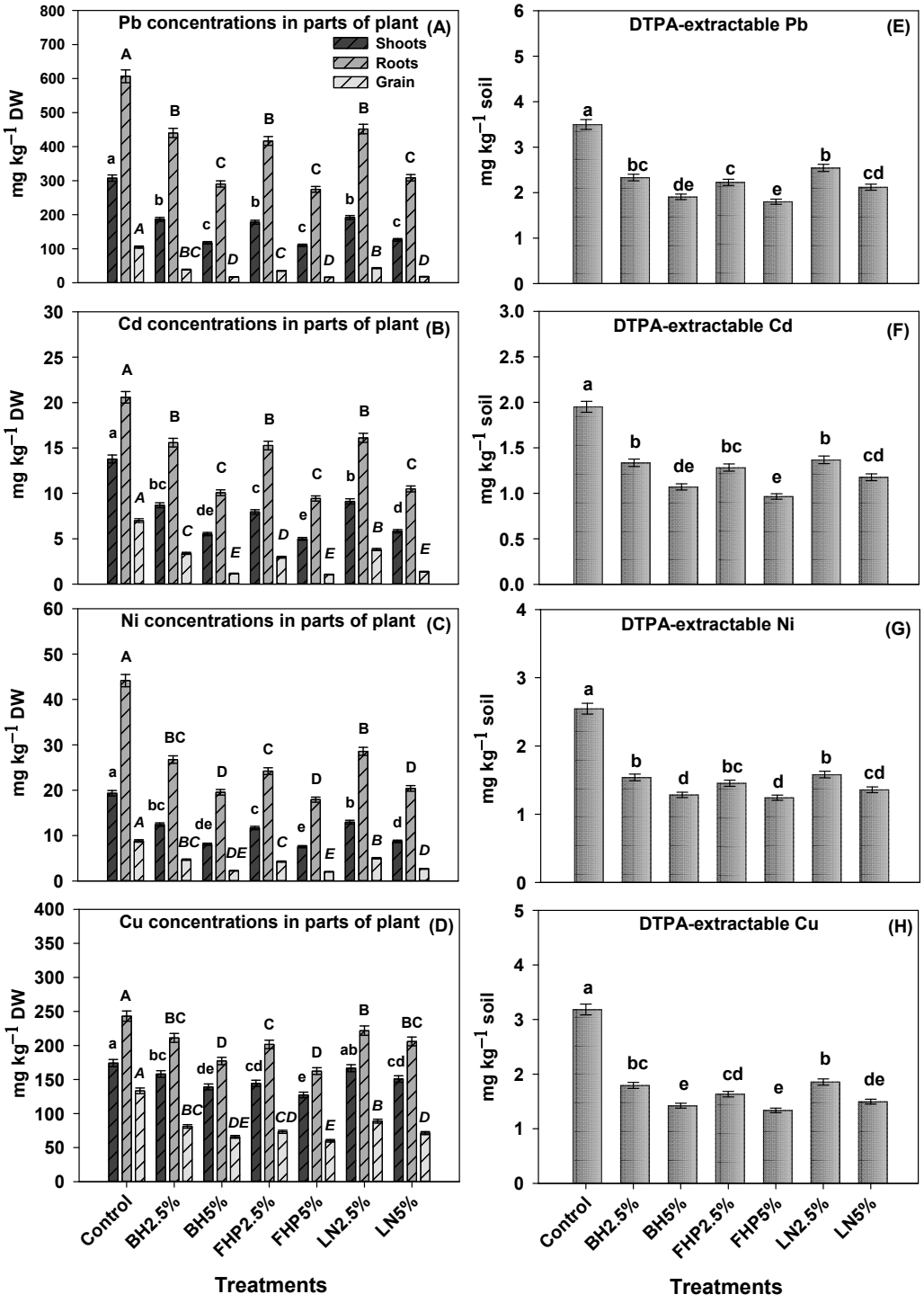


Figure 1. The concentrations of Pb (A), Cd (B), Ni (C), and Cu (D) in shoots, roots, and grain of barley as well as DTPA-extractable Pb (E), DTPA-extractable Cd (F), DTPA-extractable Ni (G) and DTPA-extractable Cu (H) after plant harvest after amending SRSL with BH, FHP, and LN (at both 2.5% and 5% rates). Mean values with standard errors (SE) are the average of three replicates ± SE and the lower-case alphabets indicate significant differences ($p \leq 0.05$) among treatments based on one way ANOVA (using LSD test, $p = 0.05$ at df = 6 and n = 3).

3.2. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on the activities of soil enzymes in SRSL

After plant harvest, the activities of soil enzymes like β-glucosidase, phosphomonoesterase, urease, catalase, and acid phosphatase in the soil were in the ranges from 1.37 to 2.26, 0.28−0.75 mol PNF g^{-1} h^{-1}, 0.79−1.68 μg NH_4 g^{-1} h^{-1} dry soil, 0.12−0.28 vol. of 0.1 M $KMnO_4$ g^{-1} of soil and 18.6−24.3 mg p-NP g^{-1} 24 h^{-1}, respectively (Fig. 2). In our experiment, distinct doses of BH, FHP, and LN in SRSL resulted in significant influences on β-glucosidase and urease (excluding FHP2.5% treatment), acid phosphatase (excluding FHP2.5% and LN2.5% treatments), phosphomonoesterase, and catalase, in contrast to control (Fig. 2). Significantly the highest activities of β-glucosidase, urease, and catalase in the SRSL were noted in BH5% treatment which was improved up to 65%, 114%, and 136%, respectively, in comparison to control. Likewise, the BH5% and LN5% treatments depicted the highest advancement in the activities of acid phosphatase by 31% and 25%, respectively, and phosphomonoesterase by 173% and 154%, respectively, compared to control.

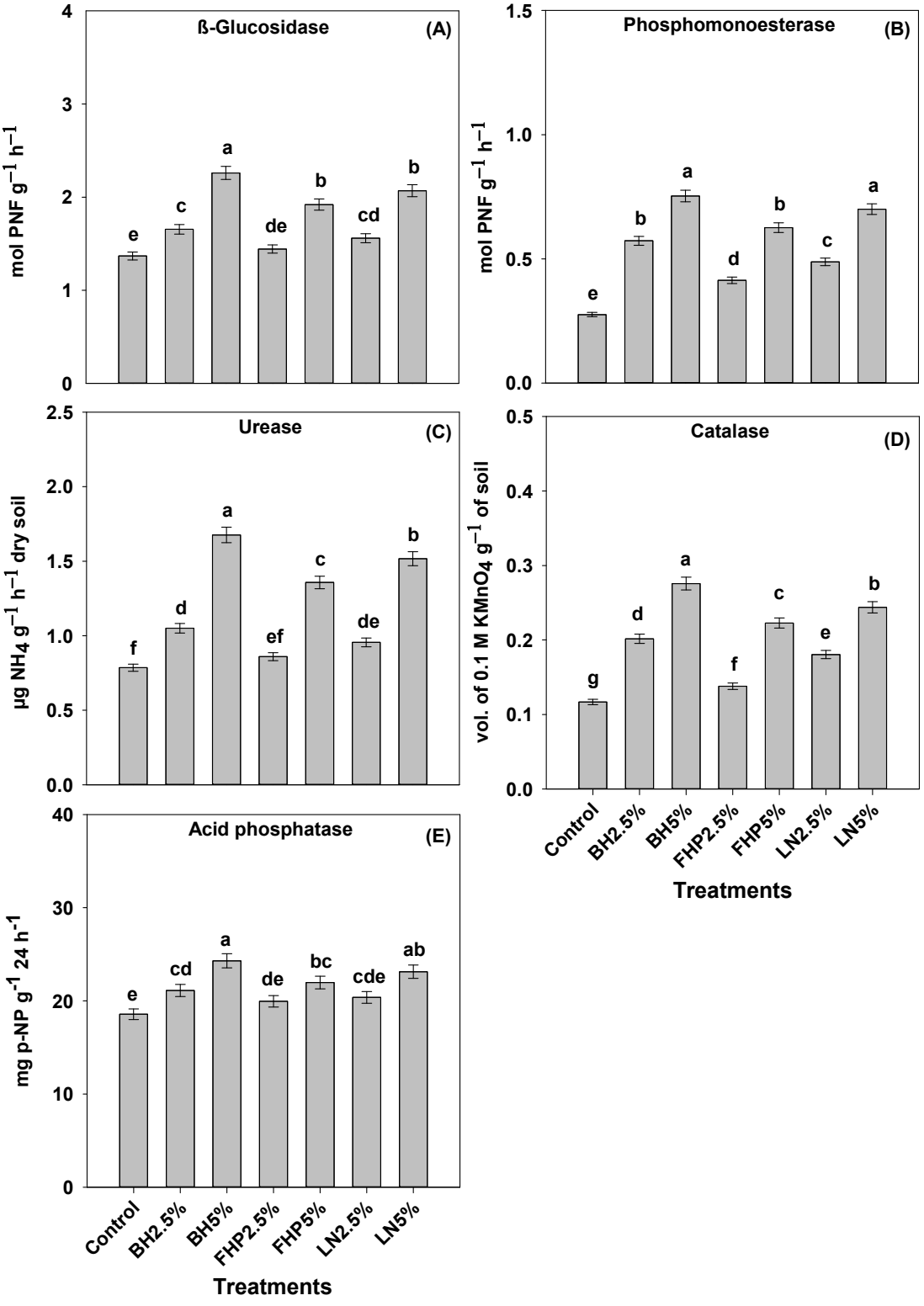


Figure 2. The activities of β-glucosidase (A), phosphomonoesterase (B), urease (C), catalase (D) and acid phosphatase (E) in post-harvest amended SRSL with BH, FHP, and LN (at both 2.5% and 5% rates). Mean values with standard errors (SE) are the average of three replicates ± SE and the lower case alphabets indicate significant differences ($p \leq 0.05$) among treatments based on one way ANOVA (using LSD test, $p = 0.05$ at df = 6 and n = 3).

3.3. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on Pb, Cd, Ni and Cu concentrations in shoots, roots, and grain of barley

Acquired data of Pb, Cd, Ni, and Cu concentrations were quantified within the extent from 110.3 to 307.7, 4.98−13.8, 7.53−19.3 and 127.3−174 mg kg^{-1} DW, respectively in shoots, from 274.8 to 606.9, 9.44−20.6, 17.9−44.1 and 162.3−243 mg kg^{-1} DW, respectively in roots and from 16.4 to 105, 1.06−7, 2.01−8.8 and 59.9−133.3 mg kg^{-1} DW, respectively in barley grain (Fig. 1). Except for LN2.5% treatment in case of Cu concentrations, incorporation of rest rates of BH, FHP, and LN in SRSL significantly ($P < 0.05$) decreased the concentrations of Pb, Cd, Ni, and Cu in shoots, compared to control treatment. Likewise, both doses of each amendment (2.5 and 5%) significantly reduced the Pb, Cd, Ni, and Cu concentrations in roots as well in grain, compared to the control treatment (Fig. 1).

Application of FHP5% and BH5% significantly decreased the concentrations of Pb, Cd, Ni, and Cu in barley shoots, where the reduction for Pb, Cd, and Ni was up to 64% and for Cu was up to 27%. Additionally, lower concentrations of Pb were found in roots, where soils were treated with LN5%. The lowest concentrations of Pb, Cd, and Ni in barley roots were found after FHP5%, BH5%, and LN5% application, where the concentrations decreased up to 59%, compared to control. The effects of FHP5% and BH5% application on Cu reduction in roots were lower and reached 33%, in comparison to control. Likewise, significantly the lowest concentrations of Pb, Cd, and Ni in barley grain were found in FHP5%, BH5%, and LN5% treatments, respectively, and Cu in FHP5% and BH5% treatments only, relative to the control. In this context, the FHP5%, BH5%, and LN5% treatments were capable of reducing grain Pb concentrations up to 84%, Cd concentrations by 85%, and Ni concentrations by 77%, respectively, while Cu concentrations in FHP5% and BH5% treatments decreased by 55% and 51%, respectively, relative to the control.

3.4. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on the agronomic, biochemical and biophysical parameters of barley

Data related to the productivity of barley i.e. plant height, shoot and root DW, and grain yield were in the ranges from 73 to 91.9 cm, 2.54−3.41, 1.17−1.56, and 1.84−2.42 g pot^{-1}, respectively, in all treatments (Table 3). Application of BH, FHP, and LN to SRSL at a double dose (5% each) significantly ($P < 0.05$) improved plant height and root DW, compared to control. What is important, the BH5% and LN5% treatments depicted the utmost productivity in terms of the tallest plants, shoot and root DW of barley that significantly improved plant heights by 26% and 20%, shoot DW by 34% and 31%, and root DW by 34% and 24%, respectively, over the plants in control. Significantly, the highest augmentation in grain yield up to 32%, 27%, 24%, and 24%, respectively, was reported in BH5%, LN5%, FHP5%, and BH2.5% treatments, compared to control.

In this experiment, the outcome of leaf chlorophyll contents [chlorophyll-a (Chl-a) and chlorophyll-b (Chl-b)] and RWC were calculated within the extent from 13.2 to 17.6 and 8.7−11.2 mg mL^{-1}, and 75.5 to 91.1%, respectively (Table 3). All treatments significantly enhanced Chl-a (except FHP2.5% treatment) and both Chl-b and RWC (with the exceptions of FHP2.5% and LN2.5% treatments) in the leaves of barley, in contrast with plants of control. The most apical contents of Chl-a and Chl-b in the

leaves were computed in BH5%, LN5%, and FHP5% treatments that exhibited improvement in Chl-a contents by 34%, 29%, and 24% and Chl-b contents by 29%, 26%, and 21%, respectively, over plants in the control treatment. The highest paramount in RWC values was observed in the plants grown on the soil treated with BH5%, LN5%, FHP5%, and BH2.5% that improved RWC values up to 21%, 19%, 15%, and 12%, respectively, compared to the plants in control treatment.

Table 3 The responses of BH, FHP, and LN (at both 2.5% and 5% rates) on the productivity (plant height, shoot DW, root DW and grain yield), relative water content (RWC), micronutrients in grain and the contents of chlorophyll of barley plants grown in SRSL. Mean values are the average of three replicates ± SE. Bars represent standard error (SE) of three replicates. The lower case alphabetic letters indicate significant differences (P ≤ 0.05) among treatments based on one way ANOVA (using LSD test, P = 0.05 at df = 6 and n = 3).

Treatments	Productivity				Chlorophyll		Relative water content (RWC)	Micronutrients in grain		
	Plant height	Shoot DW	Root DW	Grain yield	Chl-a	Chl-b		Fe	Zn	Mn
	(cm)	(g pot^{-1})			(mg mL^{-1})		(%)	(mg kg^{-1} DW)		
Control	73±2.26**d**	2.54±0.08**e**	1.17±0.04**d**	1.84±0.06**d**	13.2±0.41**e**	8.7±0.27**d**	75.5±2.34**d**	35.2±1.09**d**	16.9±0.53**c**	15.3±0.47**d**
BH2.5%	80.2±2.49**bcd**	2.96±0.09**cd**	1.28±0.04**cd**	2.28±0.11**ab**	15.8±0.49**bc**	10.1±0.31**bc**	84.7±2.62**abc**	45.4±1.41**c**	20.4±0.63**a**	17.4±0.54**ab**
BH5%	91.9±2.85**a**	3.41±0.11**a**	1.56±0.05**a**	2.42±0.10**a**	17.6±0.55**a**	11.3±0.35**a**	91.1±2.82**a**	42.8±1.33**c**	18.9±0.59**ab**	16.6±0.51**abcd**
FHP2.5%	75.6±2.34**d**	2.74±0.08**de**	1.24±0.04**d**	2.03±0.06**cd**	14.3±0.44**de**	9.1±0.28**d**	80.3±2.49**cd**	53.5±1.66**b**	16.0±0.50**cd**	16.0±0.50**bcd**
FHP5%	83.7±2.59**bc**	3.09±0.10**bc**	1.39±0.04**bc**	2.28±0.07**ab**	16.3±0.51**abc**	10.5±0.33**ab**	86.7±2.69**abc**	60.6±1.88**a**	14.3±0.44**e**	15.8±0.49**cd**
LN2.5%	78.4±2.43**cd**	2.88±0.09**cd**	1.26±0.04**d**	2.15±0.07**bc**	14.9±0.46**cd**	9.4±0.29**cd**	82.2±2.55**bcd**	41.7±1.29**c**	17.5±0.54**bc**	18.0±0.56**a**
LN5%	87.7±2.72**ab**	3.33±0.10**ab**	1.44±0.04**ab**	2.32±0.07**ab**	16.9±0.53**ab**	10.9±0.34**ab**	89.5±2.77**ab**	36.3±1.12**d**	14.9±0.46**de**	16.9±0.52**abc**
$LSD_{0.05}$	**7.7**	**0.13**	**0.28**	**0.24**	**7.9**	**1.5**	**0.94**	**4.3**	**1.6**	**0.72**

3.5. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on grain biochemistry and nutritional status

In our experiment, the contents of protein, fat, fiber, and starch in barley grain were measured in the ranges from 10.3 to 12.8, 1.82−2.24, 1.34−1.79, and 52.6−65.5%, respectively (Fig. 3). Each treatment significantly enhanced the contents of fiber, protein, starch, and fat in the grain, in contrast to the control. The obtained data for BH5%, LN5%, and FHP5% treatments showed high improvement of the protein content up to 24.7%, 20.6%, and 17.5%; fat up to 22.7.%, 15.7%, and 13.4%; fiber up to 34.1%, 27.8% and 23.8% and starch up to 24.4%, 20.8% and 16.5% respectively, compared to the control.

The contents of phytate and polyphenols in barley grain ranged from 11.1 to 16.4 and 5.73−8.17 mg g^{-1} DW (Fig. 3). Incorporation of BH, FHP, and LN (both at 2.5 and 5%

levels) significantly reduced the contents of phytate, except FHP2.5% treatment in the case of polyphenol contents, compared to the control treatment. Significantly the most apical deflation in the grain phytate contents was observed in FHP5% and BH5% by 32.2% and 30.2%, respectively while application of BH5% and LN5% reduced grain polyphenol content up to 29.9% and 24.7%, compared to the control.

The concentrations of Fe, Mn, and Zn in barley grain ranged from 35.2 to 60.6, 15.3−18.0, and 14.3−20.4 mg kg^{-1} DW, respectively (Table 3). The application of BH, FHP, and LN into SRSL significantly incremented the concentrations of Fe (except LN5% treatment), Mn (except BH5%, FHP2.5%, and FHP5% treatments), and Zn (except FHP2.5% and LN2.5% treatments) in grain, relative to the plants grown on control soil.

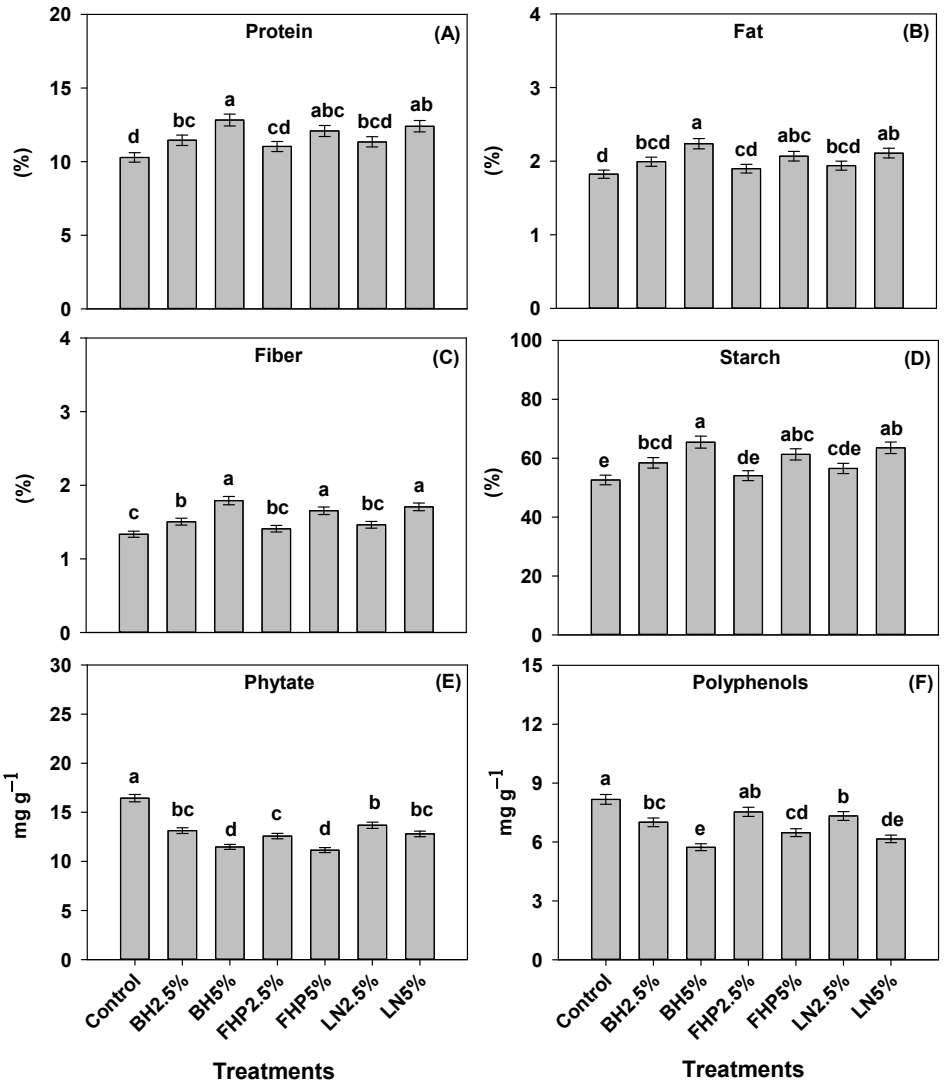


Figure 3. The contents of protein (A), fat (B), fiber (C), starch (D), phytate (E), and polyphenols (F) in barley grain after amending SRSL with BH, FHP, and LN (at both 2.5% and 5% rates). Mean values with standard errors (SE) are the average of three replicates ± SE and the lower case alphabets indicate significant differences ($p \leq 0.05$) among treatments based on one way ANOVA (using LSD test, $p = 0.05$ at df = 6 and n = 3).

3.6. Status of oxidative stress and antioxidant defense machinery in barley as affected by amending SRSL with BH, FHP, and LN

Amending SRSL with BH, FHP and LN (as sole treatments at 2.5% and 5%) distinctly improved the activities of SOD, CAT, APX, and the concentrations of PL, GSH (excluding FHP2.5% treatment), and carotenoid (excluding FHP2.5% treatment), while reduced the generation rate of O_2^- and the contents of MDA and H_2O_2 in leaves of barley plants, compared to the control (Fig. 4).

Application of BH5% and LN5% treatments showed the most apical activities of CAT and SOD by 69% and 60%, 77% and 67%, and the concentrations of PL and carotenoid by 74% and 65%, 49% and 40%, respectively, in leaves of barley plants, in contrast to control treatment. Likewise, the BH5% treatment reflected the highest improvement in the activity of APX by 133% and the concentration of GSH by 74%, in contrast to control. Whereas, the BH5% and LN5% treatments showed the maximum deflation in the contents of H_2O_2 and MDA, and O_2^- generation rate in leaves of barley by 69% and 63% for H_2O_2, 66% and 62% for MDA, and 69% and 65% for O_2^-, respectively, compared to the control plants.

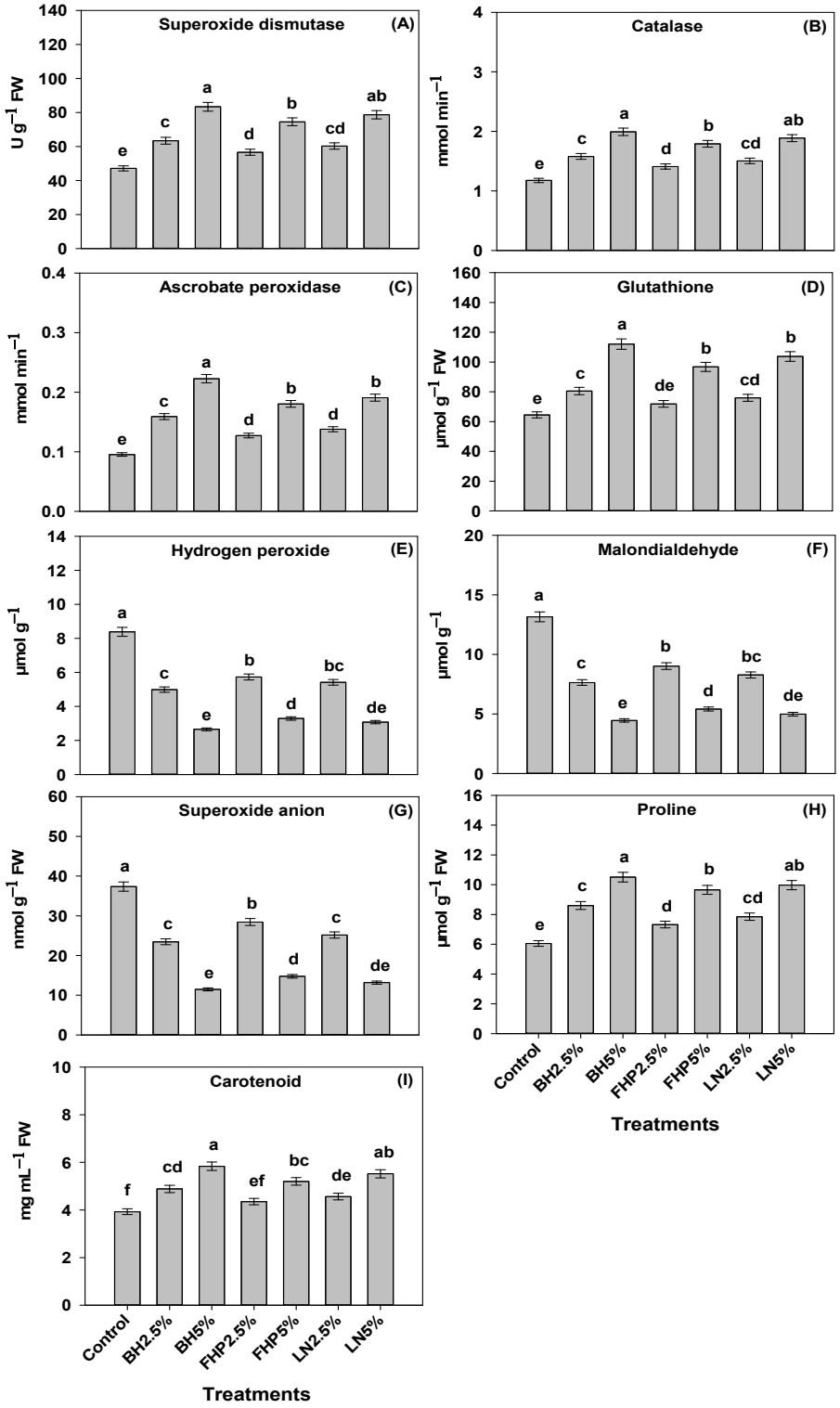


Figure 4. The activities of SOD (A), CAT (B), APX (C), the concentrations of GSH (D), H_2O_2 (E), MDA (F), generation rate of O_2^- (G), the concentrations of PL (H) and carotenoids (I) in the leaves of barley after amending SRSL with BH, FHP, and LN (at both 2.5% and 5% rates). Mean values with standard errors (SE) are the average of three replicates ± SE and the lower case alphabets indicate significant differences ($p \leq 0.05$) among treatments based on one way ANOVA (using LSD test, $p = 0.05$ at df = 6 and n = 3).

4. Discussion

4.1. Soil properties and the contents of HMs in our SRSL in comparison with other SRSLs

The HMs contamination in the SRSLs is based on spent bullet fragments that vary from country to country and is dependent on the (i) the size of SR (ii) the extent and frequency of usage, (iii) type of ammunition used, (iv) soil factors including texture, pH, organic matter, redox potential and (v) different climatic factors like annual precipitation and temperature (Rodríguez-Seijo et al., 2016). We found moderate concentrations of Cd, Cu, Ni, and Pb in our SRSL as compare to the very high concentrations of these HMs in other SRSLs. Several authors have reported considerable amounts of As, Cu, Ni, Sb, and Zn in SRSLs, but the presence of Cd, Cu, Ni, and Pb in our SRSL could be due to the type, quality, and elemental composition of the ammunition used during the firing activities on this SR (Rodríguez-Seijo et al., 2016). Furthermore, other factors such as the arid climate (low precipitation and high temperature), high pH, low contents of organic matter, and soil moisture content at SR are responsible factors for the slow dissociation/transformation of metallic Pb-bullets into secondary Pb-minerals in contrast to those shooting ranges with high annual rainfall and organic matter (Ma et al., 2007; Rodríguez-Seijo et al., 2016).

4.2. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on Pb, Cd, Ni and Cu concentrations in shoots, roots, and grain of barley and their bioavailable fractions in post-harvest SRSL

We obtained significantly lower concentrations of Pb, Cd, Ni, and Cu in grain, roots, and shoots of barley plants in most treatment variants, in compare to control. Correspondingly, the maximal deflation of HMs concentrations in shoots, grain, and roots of barley plants and DTPA-extractable fractions in the post-harvested SRSL were found in variants with FHP5%, BH5% and LN5% which were in the order of LN5%>BH5%>FHP5% (Fig. 1). This data is in accordance with outcomes of preceding research where employment of BH, Fe, and phosphate compounds significantly reduced the bioavailability of HMs in SRSL (Mariussen et al., 2015; Okkenhaug et al., 2016; Tandy et al., 2017; Seshadri et al., 2017; Sanderson et al., 2018). This can be explained due to the versatile properties of BH, FHP, and LN to reduce the HMs bioavailability in the SRSL. Biochar used in our study had high pH and CEC which contributed to the limited mobility of HMs in SRSL (Table 1). Furthermore, HMs complexes with carboxyl functional groups of BH, precipitation as phosphate, carbonates, and hydroxides as well as ion exchange reduced HMs bioavailability in the SRSL including other metal contaminated soils (Rajapaksha et al., 2015; Khan et al., 2017; Sanderson et al., 2018; Shahbaz et al., 2018a, b). Similarly, LN has been extensively used to immobilize HMs in polluted water and soil as it possesses phenolic, hydroxyl, carbonyl, methoxy, and aldehyde groups responsible for HMs adsorption (Guo et al., 2008; Li et al., 2018; Wu et al., 2018). Iron compounds can bind HMs in polluted soils as well as in SRSL through sorption on Fe-oxides (Mariussen et al., 2015; Rajapaksha et al., 2015; Okkenhaug et al., 2016; Tandy et al., 2017; Vítková et al., 2018). Furthermore, phosphate amendments initiate HMs immobilization in SRSL via forming metal phosphate complexes (Cao et al., 2008; Fayiga and Saha, 2016; Seshadri et al., 2017; Sanderson et al., 2018). Lead was the most abundant HM found

in our SRSL (Table 1). It has been reported that the addition of phosphate compounds convert Pb into insoluble compounds of Pb i.e. litharge (PbO), cerussite ($PbCO_3$), and hydroxypyromorphite [$Pb_5(PO_4)_3OH$] (Cao et al., 2008; Fayiga and Saha, 2016; Seshadri et al., 2017; Sanderson et al., 2018). However, the application of phosphate amendments have reported mobilizing the As and Sb in the SRSLs (Griggs et al., 2011; Karczewska et al., 2013), but As and Sb were not detected in our SRSL (Table 1). This was mainly due to the slow weathering of bullets in our SRSL (Cao et al., 2003).

4.3. Activities of soil enzymes in SRSL after amending with BH, FHP, and LN

High concentrations of Pb, Cd, Cu, and Zn in the soil negatively influence the activities of catalase, dehydrogenase, and urease (Yang et al., 2016). In this experiment, all treatments (with few exceptions) significantly boosted phosphomonoesterase, urease, β-glucosidase, catalase, and acid phosphatase activities, in contrast to the control treatment. Nonetheless, the highest activities of all of these enzymes were found in BH5% while, phosphomonoesterase and acid phosphatase in LN5% treatment as well, compared to the control treatment (Fig. 2). Phosphatase is a vital enzyme involved in the mineralization of organic P (Spiers and McGill, 1979). The transformation of nitrogen is supported by the existence of BH which activates the urease enzyme via reduced metal bioavailability with BH (Yang et al., 2016). In addition, most of the soil enzymes such as dehydrogenase and urease have high binding energy in complexes of BH with Fe onto their surfaces and thereby expanded the lifetime of β-glucosidase. Our data are in agreement with the findings of Yang et al. (2016). and Khan et al. (2017) who also have illustrated the efficient role of BH for enhancing enzymatic activities in the soils polluted with toxic HMs. Besides BH, a biopolymer i.e. lignin sustains soil aggregates through binding of soil particles and thereby promotes soil structure (Awad et al., 2013). Overall, the improvement in the soil enzymes activities in our SRSL could be due to the (i) provision of essential nutrients and suitable habitat for microbes by BH applications (Jaiswal et al., 2018), (ii) alleviation of Pb, Cd, Cu, and Ni toxicity to the microbes after these HMs were immobilized on both BH and LN (Yang et al., 2016; Wu et al., 2018), thereby augmented the activities of enzymes produced by them (Yang et al., 2016; Khan et al., 2017).

4.4. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on the agronomic, biochemical and biophysical parameters of barley

In this experiment, we acquired noticeable augmentation, with few exceptions, in overall productivity (plant height, shoot DW, root DW, and grain yield), chlorophyll potential (Chl-a and Chl-b), and RWC of the plant (Table 3) in barley plants grown on SRSL amended with BH, LN and FHP, compared to control. Interestingly, excellent data associated with these traits were found in the plants of BH5% and LN5% treatments than FHP5% treatment. Several studies have already confirmed a significant decline in productivity, chlorophyll potential, and RWC in different plants (Khan et al., 2017; Shahbaz et al., 2018a, b; Tauqeer et al., 2019) against HMs stress. Amending soil with BH and LN improves soil health via enhancing soil water retention capacity, CEC, pH, and supply of essential nutrients to plants (Khan et al., 2017; Li et al., 2018), thereby enhancing the biomass and chlorophyll potential of barley. Likewise, enhanced productivity, chlorophyll potential and RWC of barley could also be attributed to the alleviation of HMs toxicity to plants due to reduction in HMs bioavailability in

SRSL after the addition of BH, LN and Fe, and phosphate compounds (Cao et al., 2008; Mariussen et al., 2015; Okkenhaug et al., 2016; Fayiga and Saha, 2016; Seshadri et al., 2017; Sanderson et al., 2018).

4.5. Effects of BH, FHP and LN application in SRSL on grain biochemistry and nutritional status

The application of BH, LN and FHP at both doses (2.5% and 5%) significantly improved (with few exceptions) biochemistry (such as fat, protein, fiber, and starch) (Fig. 3) and micro-nutrients status (Mn, Zn and Fe) (Table. 3) in the grain of barely. The outcomes of our study are in agreement with the findings of preceding research where the incorporation of BH into HMs affected soils alleviated HM toxicity to red clover, spinach, maize, sunflower, and wheat, and thereby improved their biochemical and nutritional status (Khan et al., 2017; Shahbaz et al., 2018a, b; Shahbaz et al., 2019). Alleviation of HMs toxicity to barley plants grown on SRSL could be due to reduction in HMs bioavailability via HMs precipitation on amendments, the formation of HMs oxides, HMs phosphate complexes, and insoluble compounds upon the incorporation of FHP, BH, and LN in SRSL (Cao et al., 2008; Mariussen et al., 2015; Rajapaksha et al., 2015; Okkenhaug et al., 2016; Fayiga and Saha, 2016; Tandy et al., 2017; Seshadri et al., 2017; Sanderson et al., 2018). Moreover, the mixing of BH in the soil could upgrade the fertility of the soil by increasing water retention and supplying vital nutrients to the plants (Khan et al., 2017). Similarly, the application of FHP in SRSL also supplies Fe and P to the plants, thereby increasing the concentrations of Fe in barley grain at both FHP2.5% and FHP5% treatments (Table 3). Therefore, both BH and FHP in SRSL improved the biochemistry and nutritional status of grain.

4.6. Status of oxidative stress and antioxidant defense machinery in barley as affected by amending SRSL with BH, FHP, and LN

Our results proved that all treatments promisingly promoted carotenoid (except FHP2.5% treatment), SOD, CAT, APX, GSH, and PL, while diminishing the contents of MDA, H_2O_2, and O_2^- in barley leaves over their corresponding controls. However, outstanding findings were observed in BH5% and LN5% treatments (Fig. 4). Declined activities of antioxidants and elevated contents of ROS in barley upon exposure to Pb, Cd, Cu, and Ni have been previously reported (Juknys et al., 2012). Metal stress to plants disturbs different functions of cells by overproducing ROS and destroying nucleic acids, lipid peroxidation, and oxidizing proteins (Shahbaz et al., 2018a, b). Moreover, the application of LN and BH limits HMs stress to plants by reducing their bioavailability in polluted soil via complexation, physical sorption, and precipitation on them (Li et al., 2018; Shahbaz et al., 2018a, b). The resistance against HMs toxicity in barley grown on BH and LN treatments could be attributed to the scavenging of ROS after the antioxidant defense machinery was improved (Khan et al., 2017; Shahbaz et al., 2018a, b).

5. Conclusions

1. Application of FHP, LN, and BH reduced HMs concentrations in SRSL and plant tissues.

2. The content of biochemical parameters and Mn, Zn, and Fe status in plants were higher in variants where FHP, BH, and LN were used. However, finer results were found in plants with a 5% amendment dose.

3. Soils amended with BH, FHP, and LN showed higher activities of soil enzymes, where the best effects were found in soil with BH5% treatment.

4. The application of LN and BH limits HMs stress to plants so can be used as an effective soil amendment for this purpose.

5. Overall, we recommend further research involving engineered amendments that can

rehabilitate degraded SRSLs for safer food production and trigger HMs concentrations below critical limits in edible parts.

Acknowledgement

Dr. Muhammad Iqbal would like to thank Bingöl University, Turkey for their kind help to conduct various analyses for this study. The authors acknowledge Hafiz Muhammad Tauqeer Khan for providing shooting range soil to conduct this experiment.

References

- Aebi, H., 1984. [13] Catalase in vitro. Methods in enzymology, 105, pp.121-126.
- Allison, L.E. and Moodie, C.D., 1965. Carbonate. Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties, 9, pp.1379-1396.
- AOAC, 2003. Official methods of analysis of the association of official's analytical chemists (17th Eds.), Application on Mycorrhizal Root Colonisation, Growth and Nutrition of Wheat. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia, Aust. J. Soil Res. 48, 546–554
- Awad, Y.M., Blagodatskaya, E., Ok, Y.S. and Kuzyakov, Y., 2013. Effects of polyacrylamide, biopolymer and biochar on the decomposition of 14C-labelled maize residues and on their stabilization in soil aggregates. European Journal of Soil Science, 64(4), pp.488-499.
- Bates, L.S., Waldren, R.P. and Teare, I.D., 1973. Rapid determination of free proline for water-stress studies. Plant and soil, 39(1), pp.205-207.
- Bini, C., 2009. Soil: A precious natural resource. Conservation of natural resources, pp.1-48.
- Bradford, M.M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Analytical biochemistry, 72(1-2), pp.248-254.
- Briggs, C., Shjegstad, S.M., Silva, J.A. and Edwards, M.H., 2016. Distribution of chemical warfare agent, energetics, and metals in sediments at a deep-water discarded military munitions site. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 128, pp.63-69.
- Cao, X., Dermatas, D., Xu, X. and Shen, G., 2008. Immobilization of lead in shooting range soils by means of cement, quicklime, and phosphate amendments. Environmental Science and Pollution Research, 15(2), pp.120-127.

- Cao, X., Ma, L.Q., Chen, M., Hardison Jr, D.W. and Harris, W.G., 2003. Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. Journal of environmental quality, 32(2), pp.526-534.
- Chen, M. and Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. Soil science society of America Journal, 65(2), pp.491-499.
- Cleland, J., 2013. World population growth; past, present and future. Environmental and Resource Economics, 55(4), pp.543-554.
- Eivazi, F. and Tabatabai, M.A., 1988. Glucosidases and galactosidases in soils. Soil Biology and Biochemistry, 20(5), pp.601-606.
- El-Shabrawi, H., Kumar, B., Kaul, T., Reddy, M.K., Singla-Pareek, S.L. and Sopory, S.K., 2010. Redox homeostasis, antioxidant defense, and methylglyoxal detoxification as markers for salt tolerance in Pokkali rice. Protoplasma, 245(1), pp.85-96.
- Fayiga, A.O. and Saha, U.K., 2016. Soil pollution at outdoor shooting ranges: Health effects, bioavailability and best management practices. Environmental pollution, 216, pp.135-145.
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods. Soil Science Society of America., Madison, USA, pp. 383–411.
- Griggs, C.S., Martin, W.A., Larson, S.L., O'Connnor, G., Fabian, G., Zynda, G. and Mackie, D., 2011. The effect of phosphate application on the mobility of antimony in firing range soils. Science of the Total Environment, 409(12), pp.2397-2403.
- Guo, X., Zhang, S. and Shan, X.Q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin. Journal of hazardous materials, 151(1), pp.134-142.
- Haug, W. and Lantzsch, H.J., 1983. Sensitive method for the rapid determination of phytate in cereals and cereal products. Journal of the Science of Food and Agriculture, 34(12), pp.1423-1426.
- Hiscox, J.D. and Israelstam, G.F., 1979. A method for the extraction of chlorophyll from leaf tissue without maceration. Canadian journal of botany, 57(12), pp.1332-1334.
- Jackson, M.L., 1962. Soil Chemical Analysis. Constable and Company, England.
- Jaiswal, A.K., Elad, Y., Cytryn, E., Graber, E.R. and Frenkel, O., 2018. Activating biochar by manipulating the bacterial and fungal microbiome through pre-conditioning. New Phytologist, 219(1), pp.363-377.
- Jambunathan, N., 2010. Determination and detection of reactive oxygen species (ROS), lipid peroxidation, and electrolyte leakage in plants. In Plant stress tolerance (pp. 291-297). Humana press.
- Jones Jr, J.B. and Case, V.W., 1990. Sampling, handling, and analyzing plant tissue samples. Soil testing and plant analysis, 3, pp.389-427.
- Juknys, R., Vitkauskaitė, G., Račaitė, M. and Venclovienė, J., 2012. The impacts of heavy metals on oxidative stress and growth of spring barley. Central european journal of biology, 7(2), pp.299-306.
- Kandeler, E. and Gerber, H., 1988. Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. Biology and fertility of Soils, 6(1), pp.68-72.
- Karczewska, A., Lewińska, K. and Gałka, B., 2013. Arsenic extractability and uptake by velvetgrass Holcus lanatus and ryegrass Lolium perenne in variously

treated soils polluted by tailing spills. Journal of hazardous materials, 262, pp.1014-1021.

- Lal, R., 2015. Restoring soil quality to mitigate soil degradation. Sustainability, 7(5), pp.5875-5895.
- Lewińska, K. and Karczewska, A., 2019. Antimony in soils of SW Poland—an overview of potentially enriched sites. Environmental monitoring and assessment, 191(2), p.70.
- Lewińska, K., Karczewska, A., Siepak, M., Gałka, B., Stysz, M. and Kaźmierowski, C., 2017. Recovery and leachability of antimony from mine-and shooting range soils. Journal of Elementology, 22(1), pp.70-90.
- Li, H., Zhao, Q. and Huang, H., 2019. Current states and challenges of salt-affected soil remediation by cyanobacteria. Science of the Total Environment, 669, pp.258-272.
- Li, T., Lü, S., Zhang, S., Gao, C. and Liu, M., 2018. Lignin-based multifunctional fertilizer for immobilization of Pb (II) in contaminated soil. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 91, pp.643-652.
- Lindsay, W.L. and Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil science society of America journal, 42(3), pp.421-428.
- Ma, L.Q., Hardison, D.W., Harris, W.G., Cao, X. and Zhou, Q., 2007. Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. Water, Air, and Soil Pollution, 178(1), pp.297-307.
- Mariussen, E., Johnsen, I.V. and Strømseng, A.E., 2015. Selective adsorption of lead, copper and antimony in runoff water from a small arms shooting range with a combination of charcoal and iron hydroxide. Journal of environmental management, 150, pp.281-287.
- McLean, E.O., 1983. Soil pH and lime requirement. Methods of soil analysis: Part 2 Chemical and microbiological properties, 9, pp.199-224.
- Nahar, K., Rahman, M., Hasanuzzaman, M., Alam, M.M., Rahman, A., Suzuki, T. and Fujita, M., 2016. Physiological and biochemical mechanisms of spermine-induced cadmium stress tolerance in mung bean (Vigna radiata L.) seedlings. Environmental Science and Pollution Research, 23(21), pp.21206-21218.
- Nakano, Y. and Asada, K., 1981. Hydrogen peroxide is scavenged by ascorbate-specific peroxidase in spinach chloroplasts. Plant and cell physiology, 22(5), pp.867-880.
- Nkonya, E., Mirzabaev, A. and Von Braun, J., 2016. Economics of land degradation and improvement–A global assessment for sustainable development (p. 686). Springer Nature.
- Okkenhaug, G., Gebhardt, K.A.G., Amstaetter, K., Bue, H.L., Herzel, H., Mariussen, E., Almås, Å.R., Cornelissen, G., Breedveld, G.D., Rasmussen, G. and Mulder, J., 2016. Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study. Journal of hazardous materials, 307, pp.336-343.
- Pask, A.J.D., Pietragalla, J., Mullan, D.M. and Reynolds, M.P., 2012. Physiological breeding II: a field guide to wheat phenotyping. Cimmyt.
- Paz-Ferreiro, J., Fu, S., Méndez, A. and Gascó, G., 2014. Interactive effects of biochar and the earthworm Pontoscolex corethrurus on plant productivity and soil enzyme activities. Journal of soils and sediments, 14(3), pp.483-494.

- Rajapaksha, A.U., Ahmad, M., Vithanage, M., Kim, K.R., Chang, J.Y., Lee, S.S. and Ok, Y.S., 2015. The role of biochar, natural iron oxides, and nanomaterials as soil amendments for immobilizing metals in shooting range soil. Environmental geochemistry and health, 37(6), pp.931-942.
- Ramzani, P.M.A., Anjum, S., Abbas, F., Iqbal, M., Yasar, A., Ihsan, M.Z., Anwar, M.N., Baqar, M., Tauqeer, H.M., Virk, Z.A. and Khan, S.A., 2017. Potential of miscanthus biochar to improve sandy soil health, in situ nickel immobilization in soil and nutritional quality of spinach. Chemosphere, 185, pp.1144-1156.
- Rhoades, J.D., 1982. Soluble Salts pp. 199-224 in AL Page, RH Miller and DR Keeney.(ed.) Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Rodríguez-Seijo, A., Lago-Vila, M., Andrade, M.L. and Vega, F.A., 2016. Pb pollution in soils from a trap shooting range and the phytoremediation ability of Agrostis capillaris L. Environmental Science and Pollution Research, 23(2), pp.1312-1323.
- Sanderson, P., Qi, F., Seshadri, B., Wijayawardena, A. and Naidu, R., 2018. Contamination, fate and management of metals in shooting range soils—a review. Current Pollution Reports, 4(2), pp.175-187.
- Sedlak, J. and Lindsay, R.H., 1968. Estimation of total, protein-bound, and nonprotein sulfhydryl groups in tissue with Ellman's reagent. Analytical biochemistry, 25, pp.192-205.
- Seshadri, B., Bolan, N.S., Choppala, G., Kunhikrishnan, A., Sanderson, P., Wang, H., Currie, L.D., Tsang, D.C., Ok, Y.S. and Kim, G., 2017. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil. Chemosphere, 184, pp.197-206.
- Shahbaz, A.K., Iqbal, M., Jabbar, A., Hussain, S. and Ibrahim, M., 2018. Assessment of nickel bioavailability through chemical extractants and red clover (Trifolium pratense L.) in an amended soil: Related changes in various parameters of red clover. Ecotoxicology and environmental safety, 149, pp.116-127.
- Shahbaz, A.K., Ramzani, P.M.A., Saeed, R., Turan, V., Iqbal, M., Lewińska, K., Abbas, F., Saqib, M., Tauqeer, H.M., Iqbal, M. and Fatima, M., 2019. Effects of biochar and zeolite soil amendments with foliar proline spray on nickel immobilization, nutritional quality and nickel concentrations in wheat. Ecotoxicology and environmental safety, 173, pp.182-191.
- Shahbaz, Ali Khan, Karolina Lewińska, Javed Iqbal, Qasim Ali, Muhammad Iqbal, Farhat Abbas, Hafiz Muhammad Tauqeer, and Pia Muhammad Adnan Ramzani. "Improvement in productivity, nutritional quality, and antioxidative defense mechanisms of sunflower (Helianthus annuus L.) and maize (Zea mays L.) in nickel contaminated soil amended with different biochar and zeolite ratios." Journal of environmental management 218 (2018): 256-270.
- Singleton, V.L., Orthofer, R. and Lamuela-Raventós, R.M., 1999. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. Methods in enzymology, 299, pp.152-178.
- Spiers, G.A. and McGill, W.B., 1979. Effects of phosphorus addition and energy supply on acid phosphatase production and activity in soils. Soil Biology and Biochemistry, 11(1), pp.3-8.

- Staff, U.S.L., 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Agriculture Handbook, 60, pp.83-100.
- Steel, R.G., 1997. Pinciples and procedures of statistics a biometrical approach (No. 519.5 S8).
- Sullivan, J.T., 1935. The estimation of starch. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 7(5), pp.311-314.
- Tabatabai, M.A. and Bremner, J.M., 1969. Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. Soil biology and biochemistry, 1(4), pp.301-307.
- Tandy, S., Meier, N. and Schulin, R., 2017. Use of soil amendments to immobilize antimony and lead in moderately contaminated shooting range soils. Journal of hazardous materials, 324, pp.617-625.
- Tauqeer, H.M., Hussain, S., Abbas, F. and Iqbal, M., 2019. The potential of an energy crop “Conocarpus erectus” for lead phytoextraction and phytostabilization of chromium, nickel, and cadmium: An excellent option for the management of multi-metal contaminated soils. Ecotoxicology and environmental safety, 173, pp.273-284.
- UN, 2011. World Population Prospects: The 2010 Revision. Volume I: Comprehensive Tables. ST/ESA/SER.A/313. UN: New York, USA.
- Velikova, V., Yordanov, I. and Edreva, A., 2000. Oxidative stress and some antioxidant systems in acid rain-treated bean plants: protective role of exogenous polyamines. Plant science, 151(1), pp.59-66.
- Vítková, M., Puschenreiter, M. and Komárek, M., 2018. Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal (loid) contaminated soils. Chemosphere, 200, pp.217-226.
- Watanabe, F.S. and Olsen, S.R., 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO3 extracts from soil. Soil Science Society of America Journal, 29(6), pp.677-678.
- WHO FAO, 2003. Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Alimentarius Commission 13th session, Report of the Thirty Eight session of the Codex Committee on Food Hygiene.
- Wu, P., Cui, P., Fang, G., Gao, J., Zhou, D. and Wang, Y., 2018. Sorption mechanism of zinc on reed, lignin, and reed-and lignin-derived biochars: kinetics, equilibrium, and spectroscopic studies. Journal of Soils and Sediments, 18(7), pp.2535-2543.
- Xu, G.H., Zheng, H.Y., 1986. Analysis method handbook of soil microorganisms. Agriculture Press 287–289.
- Yang, H., Wu, F. and Cheng, J., 2011. Reduced chilling injury in cucumber by nitric oxide and the antioxidant response. Food chemistry, 127(3), pp.1237-1242.
- Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Huang, H., Lu, K., Guo, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z. and Wang, H., 2016. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. Environmental Science and Pollution Research, 23(2), pp.974-984.
- Yirdaw, E., Tigabu, M. and Monge Monge, A.A., 2017. Rehabilitation of degraded dryland ecosystems–review. Silva Fennica.
- Yuan, Y., Chai, L., Yang, Z. and Yang, W., 2017. Simultaneous immobilization of lead, cadmium, and arsenic in combined contaminated soil with iron hydroxyl phosphate. Journal of Soils and Sediments, 17(2), pp.432-439.

Farklı Zambak (lilium spp.) Türlerinde İn Vitro Soğan Üretimi

Çilem Baran[1], Şeyda Çavuşoğlu[2], Solmaz Najafi[3]
[1] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Van, Türkiye
[2] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye
[3] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye
berzanberkay@gmail.com, scavusoglu@yyu.edu.tr, solmaznajafi.agri@gmail.com

Özet: Türkiye genetik çeşitliliğinde önemli bir yere sahip olan ve geofit olarak tanınan soğanlı bitkiler, içermiş oldukları metabolitler ve sahip oldukları güzel çiçeklerden dolayı parfümeri, farmakoloji ve süs bitkisi olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada soğanlı bir bitki olan Zambak (Lilium spp.)'ta in vitro mikroçoğaltım yapılmıştır. L. helvetia, L. corcovado, L. candidum türlerine ve Lake carey çeşidine ait eksplantlar (soğan, gövde, yaprak ayası ve boğum) farklı bitki büyüme düzenleyicisi içeren BAP (0.25, 0.50, 1 mg/l), NAA (0.25, 0.50, 1 mg/l) ve TDZ (0.25, 0.50, 1 mg/l) içeren MS (Murashige ve Skoog) besin ortamında kültüre alınmıştır. Çoğaltılan bitkilerde sürgün sayısı, sürgün uzunluğu ve rejenerasyon yüzdesi incelenmiştir. En yüksek sürgün sayısı, sürgün uzunluğu ve rejenerasyon yüzdesi 1 mg/l BAP+0.50 mg/l NAA+0.25 mg/l TDZ içeren MS ortamından elde edilmiştir. Elde edilen sürgünler ½ MS ortamında köklendirilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Bitki büyümeyi düzenleyiciler, In vitro, Lilium spp., Rejenerasyon, Zambak

1. Giriş

Süs bitkileri, tıbbi özellikleri yanında görünüş, koku ve estetik açıdan insanların kendilerini iyi hissettirmelerinin yanı sıra ağır yaşam stresini ortadan kaldırmada önemli bir etkiye sahiptirler. Süs bitkileri yaygın olarak kullanım amaçlarına göre, kesme çiçekler, saksılı süs bitkileri, tasarım süs bitkileri ve doğal çiçek soğanları olarak sınıflandırılmaktadır (Anonim, 2011). Süs bitkileri sektörü geçmişten günümüze kadar hızla artan bir ivme kazanmış, dünyada süs bitkileri üretiminin artmasıyla birlikte bu sektörde rekabette artışlar meydana gelmiştir. Dünyada kesme çiçek üretimi ve satışı açısından ABD, Japonya, İtalya, Hollanda'nın yanı sıra Latin Amerika ve Afrika'da son zamanlarda iklim koşullarının uygunluğu ve ucuz işgücü sayesinde Kolombiya, Ekvator, Etiyopya ve Kenya ön sıralara yerleşmiştir. Dünyada büyük bir kısmını Asya/Pasifik kıtasında yetiştirilmesinin yanı sıra kesme çiçek ve saksılı bitkiler üretimi toplam 650.000 hektarlık bir alanda yapılmaktadır (AIPH, 2020). Dünyada ve ülkemizde süs bitkilerine olan talebin artması tarım sektörüne önemli bir katma değer sağlamaktadır.Türkiye süs bitkileri bakımından zengin bir çeşitlilik, uygun ekolojik koşullar talebin fazla olduğu dış ülkelere yakınlık ve düşük işgücü maliyeti gibi avantajlara sahiptir. Türkiye'de süs bitkileri üretiminin önemli bir kısmı 50.089 dekar alanda İzmir, Sakarya, Antalya, Yalova ve Bursa illerinde yapılmaktadır (FAO, 2017). İhracat açısından süs bitkileri üretimimizde önceki yıllara kıyasla artış gözlenmektedir. Doğada kendiliğinden yetişen çiçek soğanları, toprak üstü aksanları büyüme evresini tamamlandıktan sonra toprak altında bulunan depo organları soğan şekline yaşamlarını sürdürmeye devam etmektedir. Soğanlı bitkiler grubunda yer alan zambak, soğan yapısıyla diğer süs bitkilerinden ayrılmaktadır. Balık pullarını andıran soğanın besin deposu yapraklarıdır. Zambak soğanında 50 adet civarında pul bulunmaktadır. Soğanın en iç kısmında yer alan pulun alt kısmında meristemler bulunmaktadır. Zambak soğanı toprağa ekildiği zaman öncelikle kök kısmı gelişir, daha sonra toprak üstü aksamları gelişmektedir. Soğanın orta noktasından çiçek sapı çıkar.

Zambak çiçek sapının görüntü kalitesi açısından dik bir yapıda olması istenir. Zambak türü içerisinde istisnalar hariç genel olarak çiçek sapı 45-50 cm olmaktadır. Yaprak yapısı morfolojisi türlere göre değişkenlik gösterebilmekte olup genel olarak ince, uzun, uç kısımları sivri, yukarı doğru küçülen bir yapıya sahiptir. Zambak bitkisinin her bir çiçek sapı uç noktasında çiçek oluşur. Çiçekler sap üzerinde 1-15 adet ve 18-30 cm çap uzunluğunda, borazan şeklinde olmaktadır. Çiçekleri üçlü çanak yapraklar yapısındadır. Dişi organ ile erkek organ boyu aynıdır (Anonim, 2007). Zambak dünyada çok az ülkede kesme çiçek, zambak yağı, parfüm sanayi, boya sanayi, gıda endüstrisi, kozmetik sanayi ve doğrudan yetiştiriciliğe yönelik soğan satımı için üretilmektedir. Düzenli ve doğru uygulamaların yapıldığı ülkelerde doğrudan önemli bir ekonomik gelir kaynağı ve istihdam kaynağı olmaktadır. Geleneksel yöntemler çoğaltımda hastalık yayılımının üretim materyaline zarar vermesi, üretim hızı ve çoğaltma miktarının düşük olmasından dolayı soğanlı süs bitkilerinde in vitro çoğaltım yöntemleri tercih edilmektedir (Debergh, 1994). Zambakta doku kültürü üretim uygulamaları 1950'li yıllardan beri yapılmakta olup, zambak üretimi için doku kültürü protokollerinin geliştirilmesi, uyuşmazlıklar ve döllenme engellerinin önüne geçmek için birçok araştırma yapılmıştır (Emsweller ve ark., 1948; Robb, 1957; Stebbins, 1958; Sheridan, 1968; Simmonds ve Cumming, 1976; Stimart ve Ascher, 1978; Van Tuyl ve ark., 1988; Van Tuyl ve ark., 1991; Pelkonen, 2005).

In vitro teknikler vejetatif çoğaltma tekniğinde başarılı sonuç elde edilemeyen birçok bitki türü için kullanılan yöntemdir. Soğanlı bitkilerin üretimini yapmak, çok sayıda hastalıktan ari ve yüksek kalitede bitki türüne uygun şartları sağladığı için doğal çiçek soğanlarını çoğaltma yöntemleri arasında tercih edilen bir yöntemdir (Rees, 1992; Babaoğlu ve ark., 2002; Zencirkıran, 2002; Çapan, 2006). Bu yöntem ile meristem, embriyo, protoplast ve anter kültürü yöntemleri ile laboratuvar ortamlarında steril koşullar sağlanarak ıslah çalışmalarında bitki eksplantlarından yeni çeşit üretmek, var olan bitki varyasyonlarından genetik değişkenlik elde etmek, hastalıktan arınmış, yeni bitki dokusu oluşmasını sağlamak, bitkilerin hızlı üretimini sağlayıp erkenci ürün elde etmek, generatif üretimi zor olan türleri çoğaltmak, yok olma tehlikesi altında olan türlerin devamlılığını sağlamak, muhafaza ve depo ömrünü artırmak, bitkinin hem ulusal hem de uluslararası taşımacılığını kolaylaştırmak ve tabii bitkiler elde etme amaçlanır (Gürel ve ark., 2013; Özzambak, 2015).

Yapılan doku kültürü çalışmalarında hormon eklenmemiş MS (Murashige ve Skoog, 1962) ortamlarında eksplantlarda gelişim gözlenmez iken farklı büyümeyi düzenleyici madde (BDM) konsantrasyolarının uygulandığı ortamlarda eksplantlarda gelişim gözlenmiştir. Genellikle oksin grubunda yer alan NAA (naftelen asetik asit), sitokinin grubunda ise BAP (benzilaminopurin) değişik konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. Oksinler, hücrelerin uzamasını ve bölünmesini arttırarak büyümeyi teşvik eder, sitokinler ise hücre bölünmesini başlatan hormonlardır (Çetin, 2002; Greene, 2006; Baktır, 2010). Yapılan bir çalışmada büyüme düzenleyici olarak 1 mg/l BAP ve 1mg/l NAA konsantrasyonları kullanılan ortamlarda en iyi sonuç alındığı belirtilmiştir (Karaoğlu, 2004). Rejenerasyon yeteneği ve in vitro'da bitkicik büyümesini etkileyen faktörlerin incelendiği bir çalışmada, rejenere sürgün sayısının 0.5 mg\l TDZ ve 30g\l şeker ile desteklenmiş MS ortamında en yüksek olduğu; kök sayısının 0.2 mg\l NAA ve 30 g\l şeker ile desteklenmiş MS ortamında en yüksek olduğu; soğan çapının 0.2 mg\l NAA ve 30 g\l şeker ile desteklenmiş MS ortamında en kalın olduğu görülmüştür (Nhut ve ark., 2006).

Bu çalışmanın amacı zambaklarda, doku kültürü tekniği ile steril ortamda üretimin optimal düzeyde olmasını sağlamak, mevsimsel değişiklerin etkisi olmadan her mevsim üretimini sağlamak, zambaklarda hastalıktan ari ve homojen bitkiler elde etmek, dışa bağımlılığı en aza indirgemek, ekonomik gelir sağlamak ve yeni bir istihdam kaynağı için zemin hazırlamaktır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bitki materyali olarak çalışmada kullanılan Lilium cinsinin Lilium helvetia, Lilium corcovado, Lilium candidum türleri ile Lake carey çeşidine ait soğanlar Konya ilinde bulunan Asya lale şirketinden, kesme çiçekleri ise Yalova ilinden temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Kültür ortamı ve koşulları

Denemelerde MS mineral tuz ve vitaminleri (Murashige ve Skoog 1962; Çizelge 3.1) ile %3 sukroz içeren ve %0.8'lik (type A, Sigma) veya % 0.6-0.65'lik agar (Duchefa) ile katılaştırılan temel besin ortamı (MS) kullanılmıştır (Çizelge 2.1, Şekil 2.1).

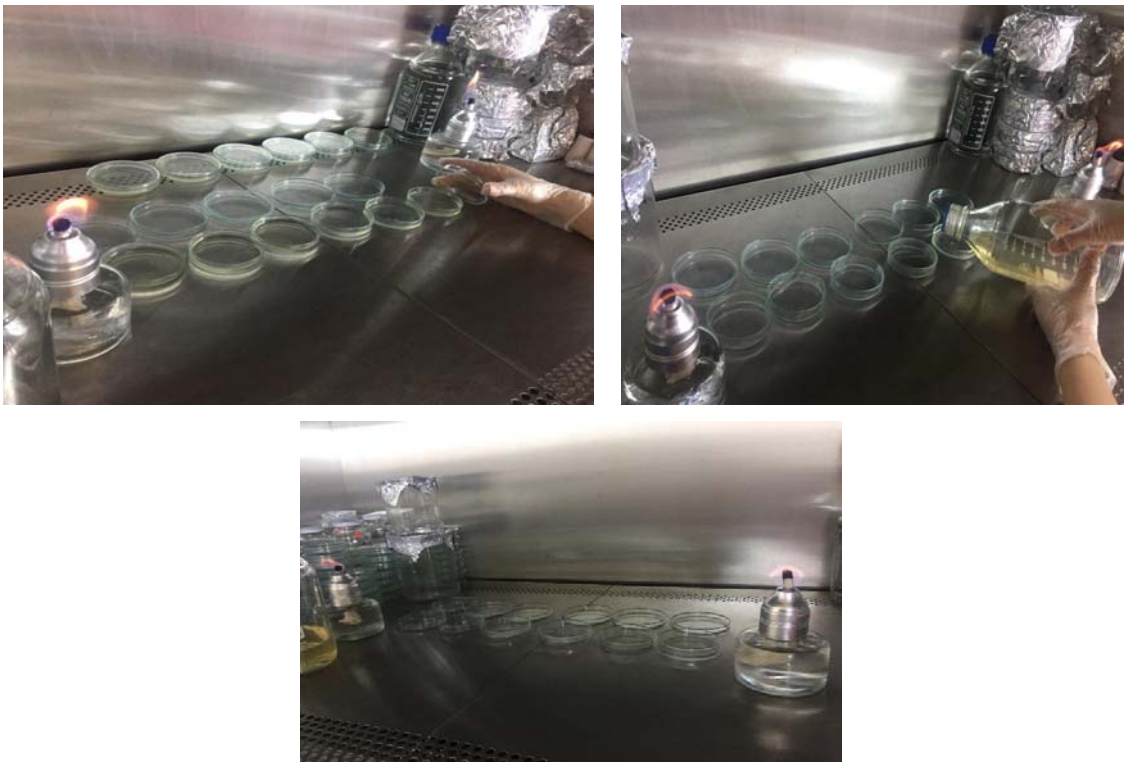
Ortam hazırlığında çift distile saf su kullanılmış, gereken durumlarda besin ortamına farklı konsantrasyonlarda bitki büyüme düzenleyicileri (sitokinin ve oksin) ilave edilmiştir. Besin ortamının pH'sı 1N NaOH ve 1N HCl kullanılarak 5.7'e ayarlandıktan sonra 1.4 kg/cm2 basınç altında ve 121°C 'de 20 dk tutularak sterilizasyon sağlanmıştır. Tüm kültürler beyaz floresan ışığı (15000 Lüks) altında 16 saat ışık ve 8 saat karanlık fotoperiyodunda 24±1°C sıcaklıkta inkübe edilmiştir. Zambak yaprak, gövde ve boğum eksplantları petri kaplarında BAP (0.25, 0.50, 1 mg/l), NAA (0.25, 0.50, 1 mg/l) ve TDZ (0.25, 0.50, 1 mg/l) içeren MS besin ortamına kültüre alınmıştır.

Çizelge 2.1. MS (Murashige ve Skoog, 1962) ortamında bulunan besin maddeleri ve oranları

Ortamda Bulunan Maddeler		Konsantrasyonu (mg/l)
Makro Elementler	NH_4NO_3	1650.0
	KNO3	1900.0
	$CaCl_2 2H_2O$	440.0
	$MgSO_4 7H_2O$	370.0
	KH_2PO_4	170.0
Mikro Elementler	KI	0.83
	H_3BO_3	6.20
	$MnSO_4 4H_2O$	22.30
	$ZnSO_4.7H_2O$	8.60
Mikro Elementler	$Na_2MoO_4.2H_2O$	0.25
Mikro Elementler	$CuSO_4 5H_2O$	0.025
	$CoCl_2 6H_2O$	0.025
	$FeSO_4.7H_2O$	27.85
	$Na_2EDTA.2H_2O$	37.25
Vitaminler	Myo-Inositol	100.0
	Nicotinic Acid	0.50
	Pyrotinic Acid	0.50
	Thiamine-HCl	0.10
	Glycine	2.0

2.2.2. Bitki Büyüme Düzenleyicilerinin Kullanımı

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Duchefa (Hollanda) ve Merck' dan temin edilmiştir. Büyümeyi düzenleyiciler uygun çözücülerde çözüldükten sonra standart şekilde istenilen miktar ve oranda stok solusyonları hazırlanmıştır (Çizelge 2.2). Hazırlanan stok solusyonların +4°C'de saklanmıştır.



Şekil 2.1. Kültür ortamı

Çizelge 2.2. Kullanılan büyümeyi düzenleyicilerin çözücüleri, saklama koşulları ve sterilizasyon yöntemleri

Büyüme Düzenleyiciler	Çözücü	Saklama Koşulları (°C)	Sterilizasyon Şekli
NAA	1N NaOH	+4	Otoklavlanarak
IBA	1N NaOH	+4	
SİTOKİNİNLER			
BAP	1N NaOH	+4	Otoklavlanarak
TDZ (thidiazuron)	Ethanol/DMSO	+4	Filtre sterilizasyonuyla

2.2.3. In vitro'da yüzey sterilizasyonu

In vitro çalışmalardaki ilk aşama yüzey sterilizasyonudur. Bu çalışmada bitki materyali olarak Lilium spp. yaprak, soğan, yaprak ayası ve boğum eksplantları kullanıldığından yüzey sterilizasyonunda yüksek doz ve süre tercih edilmiştir. Eksplantlar üzerindeki kalıntıların uzaklaştırılması amacıyla ilk önce 30-45 dk akan çeşme suyunun altında antibakteriyal sıvı sabun ilave edilerek tutulup daha sonra 1 dk %70'lik etanolde

bekletildikten sonra 15 dk süresince % 80'lik çamaşır suyu (NaOCl- Ace) ve steril saf su ile 3 kez iyice durulanmıştır.



Şekil 2.2. In Vitro'da yüzey sterilasyonu

2.2.4. Eksplant İzolasyonu

Elde edilen steril sürgünlerden soğan, gövde, yaprak ve yaprak ayası eksplantları izole edilmiştir.



Şekil 2.3. Eksplant izolasyonu

2.2.5 Mikroçoğaltım

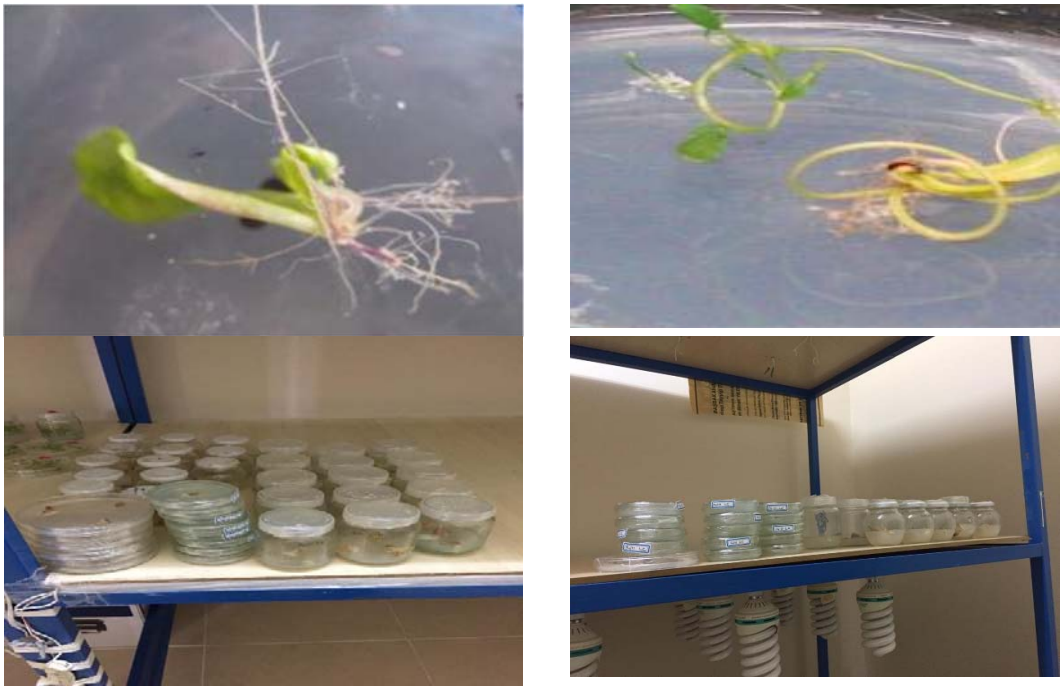
İzole edilen eksplantlar (gövde, yaprak ve boğum), adventif sürgün rejenerasyonu için farklı konsantrasyonlarda BAP (0.25, 0.50, 1 mg/l), NAA (0.25, 0.50, 1 mg/l) ve TDZ (0.25, 0.50, 1 mg/l) içeren MS besin ortamına aktarılmıştır ve 8 hafta süresince iklim dolaplarında bekletilmiştir.



Şekil 2.4. Mikroçoğaltım

2.2.6. Rejenere Olmuş Sürgünlerin Köklendirilmesi

Rejenerasyon sonucunda elde edilen sürgünler 25 mg/l IBA ile 5 dk muamele edilerek büyüme düzenleyici içermeyen ½ MS besi ortamında petri kaplarında köklendirilmeye alınmıştır.



Şekil 2.5. Rejenere olmuş sürgünlerin köklendirilmesi

3.2.7. İstatistik

Denemede her muamele içerisinde 4 veya 5 adet eksplantın bulunduğu 3 tekerrürlü 100x10 mm'lik petri kapları kullanılmıştır. Yüzde değerler, istatistik analiz öncesi arcsin değerlerine çevrilmiştir (Snedecor ve Cochran 1977). Üzerinde durulan

özellikler için tanımlayıcı istatistikler; Ortalama ve yüzde olarak ifade edilmiştir. Bu özellikler bakımından elde edilen veriler, tesadüf parselleri deneme tertibinde varyans analizi yapılmıştır. Varyans analizini takiben farklı grupları belirlemede Duncan testi kullanılmıştır. Hesaplamalarda istatistik önemlilik düzeyi %1 veya % 5 olarak alınmış ve hesaplamalar için SPSS for Windows (versiyon: 20) istatistik paket programı kullanılmıştır.

3.Bulgular

3.1. Farklı BDM Kombinasyonlarının Sürgün Sayısı Üzerine Etkisi

Farklı büyümeyi düzenleyici madde kombinasyonlarının sürgün sayısı üzerine etkisi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelge 3.1'den de anlaşılacağı üzere varyans analizi sonucunda istatistik olarak sürgün sayısı bakımından, farklı büyümeyi düzenleyici maddellerin kombinasyonu arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 3.1. Farklı büyüme düzenleyicilerin kombinasyonu sürgün sayısı üzerine etkisi

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-değeri
BDM kombinasyonları	26	547.136	21.044	54.99**
Hata	54	20.667	0.383	
Genel Toplam	80	567.802		

** $p<0.01$ önemli

3.2. Farklı BAP, NAA ve TDZ konsantrasyonlarının sürgün sayısı üzerine etkisi

Sürgün sayısı bakımından en yüksek değer 10.33 ile 1 mg/l BAP, 0.50 mg/l NAA ve 0.25 mg/l TDZ içeren MS ortamından elde edilmiştir (Çizelge 4.2). En az sürgün sayısı ise 1 adet ile 1 mg/l BAP, 1 mg/l NAA ve 1 mg/l TDZ içeren MS ortamında gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı BDM konsantrasyonlarının sürgün sayısı üzerine etkisi

BAP (mg/l)	NAA (mg/l)	TDZ (mg/l)	Sürgün sayısı ortalaması (adet)
1	0.5	0.25	10.33 a
1	0.5	0.5	9.67 ab
1	0.25	0.25	8.33 bc
0.50	1	0.25	7 dc
1	1	0.25	6.67 d
0.50	0.5	0.25	6.33 d
0.50	0.25	0.25	6 de
1	0.25	0.50	4.67 ef
1	0.50	1	4.67 ef
0.25	1	0.25	4.67 ef
0.50	1	0.50	4.33 f
0.50	0.50	0.50	4.33 f
0.25	0.50	0.25	4 fg

0.25	0.25	0.25	4 fg
0.50	0.25	0.50	3.33 fgh
0.25	0.25	0.50	2.67 ghi
1	1	0.50	2.67 ghi
0.50	1	0.50	2.33 hij
0.50	1	1	1.67 ij
0.25	0.25	1	1.67 ij
1	0.25	1	1.67 ij
0.25	1	0.50	1.67 ij
0.25	0.50	0.50	1.67 ij
0.25	0.50	1	1.33 ij
0.25	1	1	1.33 ij
0.50	0.25	1	1.33 ij
1	1	1	1 j

3.3. Farklı BDM Kombinasyonlarının Sürgün Uzunluğu Üzerine Etkisi

Sürgün uzunluğu bakımından, farklı büyümeyi düzenleyici maddelerin kombinasyonu arasındaki farklılık önemli bulunmuştur (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Farklı BDM kombinasyonlarının sürgün uzunluğu üzerine etkisi

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-değeri
Büyüme düzenleyicilerinin kombinasyonu	26	256.525	9.866	37.91**
Hata	54	14.053	0.26	
Genel Toplam	80	270.578		

** p<0.01 önemli

3.4. Farklı BAP, NAA ve TDZ Konsantrasyonlarının Sürgün Uzunluğu Üzerine Etkisi

Farklı BAP, NAA ve TDZ konsantrasyonlarının sürgün uzunluğu üzerine etkisi Çizelge 3.4'de verilmiştir. Çizelge 3.4 incelendiğinde sürgün uzunluğu bakımından en yüksek değerin 8.77 cm ile 1 mg/l BAP, 0.50 mg/l NAA ve 0.25 mg/l TDZ içeren MS ortamından elde edildiği görülmektedir. En düşük sürgün uzunluğu ise 1.50 cm ile 0.50 mg/l BAP, 0.25 mg/l NAA ve 1 mg/l TDZ içeren MS ortamında gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı BDM konsantrasyonlarının sürgün uzunluğu üzerine etkisi

BAP (mg/l)	NAA (mg/l)	TDZ (mg/l)	Sürgün uzunluğu ortalaması (cm)
1	0.50	0.25	8.77 a
1	0.50	0.50	7 b
1	0.25	0.25	6.17 b
1	0.25	0.50	5.03 c
1	1	0.25	4.7 cd

0.50	0.50	0.25	4.47 cde
0.50	0.25	0.25	4.3 cde
0.50	1	0.25	3.77 def
0.50	0.50	0.50	3.67 def
0.25	1	0.25	3.6 def
0.50	0.25	0.50	3.33 efg
1	0.50	1	3.3 efgh
0.25	0.50	0.50	2.87 efghi
0.25	0.50	0.25	2.73 efghij
0.50	1	1	2.57 fghij
0.25	1	0.50	2.5 fghij
1	1	1	2.27 ghij
0.50	1	1	2.17 ghij
1	1	0.50	2.13 ghij
1	0.25	1	2.03 hij
0.25	0.25	0.50	1.73 ij
0.50	0.50	1	1.73 ij
0.25	0.50	1	1.73 ij
0.25	0.25	0.25	1.67 ij
0.25	1	1	1.67 ij
0.25	0.25	1	1.57 ij
0.50	0.25	1	1.50 j

4.5. Farklı BDM Kombinasyonlarının Rejenerasyon Yüzdesi Üzerine Etkisi

Çizelge 3.5 irdelendiğinde rejenerasyon yüzdesi bakımından, farklı büyümeyi düzenleyici maddelerin kombinasyonları arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 3.5. Farklı BDM kombinasyonlarının rejenerasyon yüzdesi üzerine etkisi

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalamsı	F-değeri
BDM kombinasyonları	26	3.201	0.123	116.10**
Hata	54	0.057	0.001	
Genel Toplam	80	3.258		

** p<0.01 önemli

3.6. Farklı BAP, NAA ve TDZ Konsantrasyonlarının Rejenerasyon Yüzdesi Üzerine Etkisi

Farklı BAP, NAA ve TDZ konsantrasyonlarının rejenerasyon yüzdesi üzerine etkisi Çizelge 3.6'da sunulmuştur. Çizelge 3.6' dan da anlaşılacağı üzere rejenerasyon yüzdesi bakımından en yüksek değer % 71.33 ile 1 mg/l BAP, 0.50 mg/l NAA ve 0.25 mg/l TDZ içeren MS ortamından elde edilirken, en düşük rejenerasyon yüzdesi % 2.03 ile 1mg/l BAP, 0.25 mg/l NAA ve 0.50 mg/l TDZ içeren MS ortamında elde edilmiştir.

Çizelge 3.6. Farklı BDM konsantrasyonlarının sürgün yüzdesi üzerine etkisi

BAP (mg/l)	NAA (mg/l)	TDZ (mg/l)	Sürgün sayısı ortalaması (%)
1	0.50	0.25	71.33 a
1	0.50	0.50	63 b
1	0.25	0.25	54 c
0.50	0.50	0.25	36 d
1	1	0.25	36 d
0.50	1	0.25	31.33 de
1	0.50	1	29 de
0.50	0.25	0.25	28 e
0.25	1	0.25	25.33 ef
0.25	0.50	0.25	21.33 fg
1	0.25	1	20.67 fgh
0.50	0.50	0.50	19 fghi
0.50	1	0.50	18.67 ghi
1	1	0.50	18.67 ghi
0.50	0.25	0.50	18 ghi
0.25	1	0.50	15.33 ghi
0.25	0.50	0.50	15 hij
0.25	0.25	0.25	14.33 ijk
0.50	1	1	10 jkl
1	1	1	9.67 kl
0.25	0.25	0.50	9.67 kl
0.50	0.25	1	9 l
0.25	0.25	1	8.67 l
0.25	0.50	1	8.33 l
0.50	0.50	1	8.33 l
0.25	1	1	7 l
1	0.25	0.50	2.03 m

4. Tartışma Ve Sonuç

Bitki büyümeyi düzenleyici maddelerin doku kültürü üzerinde önemli etkisi vardır. Bu maddeler hücre bölünme döngüsüne girdikten sonra bitki doku ve organlarının geliştirilmesine sebep olurlar. Pek çok bitki türünde dallanma, sürgün oluşumu ve rejenerasyon miktarı kültür ortamına NAA, IAA ve IBA gibi dışsal oksinlerin eklenmesiyle artar. Genotip ve eksplantın büyüme aşaması da tatmin edici sonuçlar için önemli faktörler olsa da, kullanılan oksin tipi ve konsantrasyonu in vitro kültürlerde sonuçları etkiler. Yapılan istatistik analiz sonuçlara göre, kullanılan BDM uygulamalarının ölçülen özellikler bakımından etkisi önemli bulunmuştur. Yapılan karşılaştırma sonucunda ise kullanılan BDM seviyeleri arasında, 1mg/l BAP konsantrasyonunun en iyi sonucu verdiği söylenebilir. Bununla birlikte, TDZ'nin en düşük konsantrasyonda (0.25 mg/l), bile olumlu etki gösterdiğini NAA'nın 0.50 mg/l konsantrasyonunun ise en iyi sonuçları verdiğini söylemek yanlış olmayacaktır. Bu çalışmada kullanılan BDM kombinasyonları bakımından en iyi sonuçlar kültür ortamlarına ilave edilen 1 mg/l BAP + 0.50 mg /L NAA + 0.25 mg/l TDZ konsantrasyonlarından alınmıştır.

Sürgün sayısı, sürgün uzunluğu ve rejenerasyon yüzdesi incelendiğinde, en yüksek sürgün sayısı ve en uzun sürgünün (1 mg/l BAP+0.50 mg/l NAA+0.25 mg/l TDZ) konsantrasyonlarından elde edilmiştir. Kültür ortamının BDM bileşimindeki NAA konsantrasyonunun artmasıyla, sürgünlerin sayısı, sürgün uzunluğu ve rejenerasyon yüzdesi azalma göstermiştir. Yine benzer şekilde TDZ konsantrasyonunun artmasıyla da sürgün sayısı, uzunluğu ve rejenerasyon yüzdesi azalmıştır. Bu çalışmada en iyi sonuçlar ortama 1 mg/l BA eklendiğinde elde edilmiştir. Bu sonuç Demiralay ve ark. (1998)'nın sonuçları ile uyumludur.

Rzepka-Plevnes ve Kurek (2001), Ficus benjamin üzerinde yaptıkları çalışmada oksin olarak BA kullanılmış ve en iyi sonuç 3mg/l BA içeren ortamlarda gözlenmiştir.

Malik ve Saxena (1992), yaptıkları çalışmada TDZ kullandıklarında, bu BDM'nin yüksek konsantrasyonları (4 mg/l) sadece sürgünleri engellemekle kalmamış, aynı zamanda embriyo büyümesini de azaltmıştır. Ayrıca yüksek TDZ konsantrasyonlarının dal yenilenmesini azalttığını ve çalılıklara neden olduğu bildirilmiştir.

Daffalla ve ark. (2010), farklı TDZ ve BA konsantrasyonlarını, Boscia senegalensis bitkisinde rejenerasyonu arttırmak için kullanmışlardır. TDZ kallus oluşumuna neden olup, düşük konsantrasyonda rejenerasyonu da arttırmıştır. Ayrıca BA hormonunun, doğrudan organogenez ve terminal dalların oluşumu yoluyla anormal sürgünler ürettiğini bildirmişlerdir.

Najafi (2008), farklı oksin ve sitokininleri kebere (Capparis spp.) üzerinde denemiş, en iyi ve yüksek değerleri 0.4 mg/l BAP ve 0.1 mg/l NAA içeren MS ortamından elde etmiştir.

Zheng ve ark. (1999), yaptıkları bir çalışmada monokotillerde sitokininlerin rejenerasyonu kontrol ettiğini bildirmişlerdir.

Boltenkov ve ark. (2003), çalışmaları sonucunda, BA hormonunun, çeşitli zambak türlerinde çiçekli organların gelişimini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir.

Shibli ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada zambaklarda sürgün oluşumunu arttıran en uygun sitokininin BAP olduğunu bildirmişlerdir.

Oksinler ve sitokininler, çeşitli büyüme ve gelişim süreçlerini düzenlemede önemli olan büyümeyi teşvik edici etkiye sahip BDM'lerdir (Johri ve ark. 2001). Kültür ortamında sitokinlerin varlığı, in vitro bitkilerin rejenerasyonu için gereklidir. Çünkü bu BDM'ler gövde tomurcuğu farklılaşması bakımından uygun genlerin ekspresyonu için gereklidir (Ho ve ark. 1983). Çeşitli oksinlerin ve sitokininlerin sürgünleri indükleme yeteneği, stabilite, hareketlilik ve hormon sentezi ile oksidasyon hızı gibi faktörlere bağlanabilir. Bu nedenle, hormonal koşullar, tomurcuk oluşumu ve sürgün proliferasyonunun başarılı bir şekilde artması için belirleyici faktör gibi görünmektedir (Daffalla ve ark. 2010). Kültür ortamında en uygun BDM tipinin ve en uygun konsantrasyonunun belirlenmesi, diğer faktörlerin yanı sıra mikroçoğaltmada en önemli başarı belirtilerinden biridir (Shimizu ve ark. 2009).

Rejenerasyon ve proliferasyon aşamaları için uygun BDM konsantrasyonlarını bulmak, yüksek BDM konsantrasyonları kullanmanın avantaj ve dezavantajlarını

dikkate almayı gerektirir. Çünkü bazı durumlarda yüksek BDM konsantrasyonları yenilenmeyi hızlandırmaya veya dallanmayı artırmaya yardımcı olsa da bazen deforme olmuş bitkilere neden olurlar. Elde edilen sonuçlara göre BAP ve TDZ kullanımının sürgün sayısını ve sürgün uzunluğunu arttırmaya uygun olduğu ve zambak yenilenmesinde diğer hormonlara göre daha olumlu etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Teşekkür

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı programı kapsamında yüksek lisans tezinden hazırlanmıştır.

Kaynaklar

- Babaoğlu, M., Gürel, E., Özcan, S., 2001. Bitki Biyoteknolojisi Doku kültürü ve Uygulamaları. Selçuk Üniversitesi Vakfı Yayınları, Konya, 374 s.
- Baktır, İ., 2010. Bitki büyüme düzenleyicileri: özellikleri ve tarımda kullanımları. Hasad Yayıncılık.
- Boltenkov, E. V., Rybin, V. G., Zarembo, E. V., 2003. Specific Feautures of cultivation of Iris ensata Thunb. Callus Tissue. Applied biochemistry and microbiology, 40(2): 206-212.
- Çapan, S., 2006. Cucurbita pepo L. (kabak) bitkisi embriyo kültürlerinde kromozom sayısı ve mitoz aktivitesinin incelenmesi (yüksek lisans tezi, basılmamış). T.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Edirne.
- Çetin, V., 2002. Meyve ve Sebzelerde Kullanılan Bitki Gelişmeyi Düzenleyiciler. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, (2) 40-50.
- Daffalla, H., Abdellatef, E., Elhadi, A., Khalafalla, M., 2010. Effect og Growth Regulators on In vitro Morphogenic Response of Boscia senegalensis (Pers.) Lam. Poir. Using Mature Zygotic Embryos Explants. Biotechnology Research International, 1-8.
- Debergh, P., 1994. In vitro culture of ornamentals. In Plant cell and tissue culture (pp. 561-573). Springer, Dordrecht.
- Demiralay, A., Yalcin Mendi, Y., Aka Kacar, Y., Cetiner, S., 1998. In vitro propagation of Ficus Carica L. var. Bursa siyahi through meristem culture. Acta Horticulture, 480: 165-167.
- Emsweller, S. L., Stuart N. W., 1948. Use of growth regulating substances to overcome incompatibilities in Lilium. American Society for Hortucultural Science, 51: 581-589.
- Greene, D. W., 2006. An update on preharvest drop control of apples with aminoethoxyvinylglycine (Retain). Acta Hortic., 727, 311-320.
- Gürel, A., Hayta, Ş., Nartop, P., Bayraktar, M., Orhan Fedakar, S., 2013. Bitki Hücre, Doku ve Organ Kültürü Uygulamaları. İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir.
- Ho, W. J., Vasil, I. K., 1983. Somatic embryogenesis in sugarcane (Sacharrum officinarum L.). I. The morphplpgy and antogeny of somatic embryos. Protoplasma, 118: 169-180.
- Johri, M. M., Mitra, D., 2001. Action of plant hormones. Current Science, 80(2): 199-205.

- Karaoğlu, C., 2004. Göl Soğanı (Leucojum aestivum L.)'nin In Vitro Koşullarında Hızlı Çoğaltımı (yüksek lisans tezi, basılmamış) Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Malik, K. A. Sexena, P. K. 1992. Thidiazuron induces high frequency of shoot regeneration in intact seedlings of pea (Pisum sativum), chickpea (Cicer arietinum) and lentil (Lens culinaris Medik). Australian Journal of Plant Physiology, 19: 731-740.
- Murashige, T., Skoog, F., 1962, A resived medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures, Physiol. Plant., 15: 473-497.
- Najafi, S., 2008. Kebere (Capparis spp.) nin in vitro çoğaltımı (yüksek lisans tezi, basılmamış). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Nhut, D. T., Hanh, N. T. M., Tuan, P. Q., Tram, N. T. H., Chinh, N. C., Nguyen, N. H., 2006. Liquid culture as a positive condition to induce and enhance quality and quantity of somatic embryogenesis of Lilium longiflorum. Scientia horticulturae, 110(1), 93-97.
- Özzambak, M. E., 2015. Süs bitkilerinde doku kültürü uygulamaları. Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi, 4(4): 16-21.
- Pelkonen, V. P., 2005. Biotechnologıcal approaches in lily (Lilium) production. Ph.D. Thesis, Faculty of Science, Department of Biology, University of Oulu, Finland.
- Rees, A. R., 1992. Ornamental Bulbs, Corms and Tubers, C.A.B International, 220 pp.
- Robb, S., 1957. The culture of excised tissue from bulb scales of Lilium speciosum Thunb., Oxford journals, 8: 348-352.
- Rzepka-Plevnes, D., Kurek, J., 2001. The influence of media composition on the proliferation and morphology of Ficus benjamina plantlets. Acta Horticulture, 560: 473-476.
- Sheridan, W. F., 1968. Tissue culture of the monocot Lilium, Planta, 82: 189-192.
- Shibli, R. A., Ajlouni, M. M., 2000. Somatic embryogenesis in the endemic black iris. Plant Cell Tissue and Organ Culture, 61: 15-21.
- Shimizu, S., Tanaka, M.,Mori, H., 2009. Auxin-cytokinin interactions in the control of shoot branching. Plant Molecular Biology, 69(4): 429-435.
- Simmonds, J. A., Cumming, B. G., 1976. Propagation of Lilium hybrids. II. Production of plantlets from bulb scale callus cultures for increased propagation rates. Science Horticulturae, 5: 161-170.
- Stebbins, G. L., 1958. The inviability, weakness, and sterility of interspecific hybrids. Adv. Genet, 9: 147-215.
- Stimart, D. P., Ascher, P. D., 1978. Tissue culture of bulb scale sections for asexual propagation of Lilium longiflorum Thunb. American Society for Hortucultural Science, 103: 182-184.
- Van Tuyl, J. M., Straathof, T. P., Bino, R. J., Kwakkenbos, A. A. M., 1988. Effect of three pollination methods on embryo development and seedset in intra-and interspecific crosses between seven Lilium species. Plant Reproduction, 1: 119-123.
- Van Tuyl, J. M., Van Dien, M. P., Van Creij, M. G. M., Van Kleinwee T. C. M., Franken, J., Bino, R. J., 1991. Application of in vitro pollination, ovary culture, ovule culture and embryo rescue for overcoming incongruity barriers in interspecific Lilium crosses. Plant Science, 74: 115-126.

- Zencirkıran, M., 2002. Geofitler. Uludağ Rotary Derneği Yayınları, Bursa.
- Zheng, S., Henken, B., Sofiari, E., Keizer, P., Jacobsen, E., Kik, C., Krens, F., 1999. Effects of cytokinins and lines on plant regeneration from long-term callus and suspension cultures of Allium cepa. L. Euphytica, 108: 83-90

Evaluation of Antibacterial Activitiy of Tea Tree Oil against Clavibacter michiganensis subsp. Michiganensis

Nida Ünlü, Qurat ul-Ain Sajid, Eminur Elçi
Niğde Ömer Halisdemir University, Agricultural Sciences and Technologies Faculty, Plant Production and Technologies Department, Niğde, Turkey
eminur@gmail.com

Abstract: Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis is an important bacterium that is subjected to quarantine in the world and causes bacterial cancer in tomato plants. Essential oil extracts are widely used in organic farming applications for the management of the diseases. The aim of this study was to determine the antibacterial activity of Tea tree (Melaleuca alternifolia) essential oil on Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis in tomato. The effects of essential oil against Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis were investigated by disc-diffusion method in vitro. To determine the most effective amount of tea tree oil 5 µl, 7 µl, 9 µl, and 11 µl of essential oil was used. As a result of in vitro test, 11 µl dose of oil showed 15±16 mm inhibition zone diameter against Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis as the most effective amount and in vivo plant applications were done. According to the results, it was shown that tea tree oil inhibited the development of Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis. It could be used in the management of Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis.
Keyword: Tomato, clavibacter, essential oil, disc diffusion, tea tree

1. Introduction

Tomato (Solanum lycopersicum L.) is a family of Solanaceae. Tomatoes are generally consumed in fresh manner, as well as tomato paste, canned food, ketchup, pickles, etc. can be consumed by making products (Kabaş et al., 2010).

The production of tomato which is the raw material for many food items consumed by the growing world population, is increasing in the world and in Turkey. Turkey is in fourth rank among the world (FAO, 2020). Tomato is produced as tomato sauce and table tomato in Turkey. Production of table tomatoes is especially in the Mediterranean, Aegean and Marmara regions (TUIK, 2020).

One of the most important problems that limit tomato cultivation is biotic and abiotic stress factors such as diseases and pests, drought, salinity, low and high temperatures. Tomato diseases and pests reduce the marketable fruit quality and yield of tomatoes. Biotic and abiotic factors have an important effect on the quality and product tomatoes grown under both protective cover and open conditions. The most important biotic factors are bacteria, fungi, viruses and nematodes, rodents, slugs, and pests (Aktaş, 2015). When the bacterial factors causing the disease in tomato plants are evaluated; bacterial speck disease of tomato (Pseudomonas syringae pv. Tomato), bacterial spot disease of tomato (Xanthomonas campestiris pv. vesicatoria), tomato body necrosis (Pseudomonas corrugata), tomato bacterial foliage (Erwinia carotovora subps. carotovora), tomato bacterial cancer and wilt of (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis) diseases are at the top of the list (Akat, 2008). Tomato Bacterial Cancer and Wilt (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis) disease is an important disease among the bacterial diseases that cause important economic losses and damages to the plant.

Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis is a systemic spread disease in the tomato plant because it is usually transmitted by infectious seeds. In the following year, it causes significant product losses by being transported to infected areas with infected land and infected plant residues (Belgüzar et al., 2016). Primary contamination of bacteria source is infectious seed. Infected plants show symptoms: transmission bundles are spreading systemically and wilt and cancer lesions begin to appear during flowering. It is not possible to prevent the disease after this stage, since the introduction of the plant at a very early period. The most important symptom in the plant, the wilt begins at the old leaves. The pathogen carried through the transmission bundles leads to browning in the bundles by passing the phloem after the xylem (Çetinkaya Yıldız and Aysan, 2008).

A lot of work has been done to manage Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis in tomato grown areas. The disease has not lost its importance today due to the inability to develop a resistant plant variety, the absence of an effective chemical substance, and the fact that bacterial agents are sensitive to chemicals in a short time. Cultural, physical and ecological methods of control are recommended since there is no effective method of chemical control in the fight against disease. It is used to manage diseases and pests a large quantity of chemicals. Ecological management that is an alternative to chemical management emerges because of the negative effects of chemicals on human, plant and environmental health. Among these methods of control, essential oils that do not harm the ecological balance and are easily lost in nature stand out (Yılmaz et al., 2014). Essential oils, one of the most important of secondary metabolites, are synthesized in a special layer of the plant's protoplasm, in secretion channels, in secretion cells, in secretion hairs and in secretion pockets. Essential oils can be found either in certain organs of the plant, such as leaf, crown leaf, fruit stem, fruit, shell, root, grass, cone, seed, gum, woody tissue or all organs of the plant (Ceylan, 1996). Due to the constituents of essential oils, bacterial diseases cannot easily develop resistance and some of these components show antibacterial effects on diseases (Çelik and Çelik, 2007). There are several studies on the antibacterial effect of essential oils on Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis (Basım et al., 2000; Daferera et al., 2003; Iacobellis et al., 2005; Kızıl and Uyar, 2006; Soylu et al., 2005; Yılmaz et al., 2014).

The purpose of this research was to evaluate the in vitro and in vivo antibacterial effects of Tea tree oil against Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis.

2. Material and Method

2.1 Material

Tomato seeds, known to be sensitive to Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis bacteria, of “Sazlıca” genotype seeds were obtained from Asgen Tarım A.Ş. Company and commercial tea tree oil which were obtained from Botalife Company. Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis isolates were provided from a culture collection of the Department of Plant Production and Techologies, faculty of Agricultural Sciences and Technologies, University of Niğde Ömer Halisdemir. For bacterial growth, it was used Nutrient Agar (NA) (8.0 g Nutrient Broth (Difco), 2.0 g K2HPO4, 0.5 g KH2PO4, 2.5 g Glucose, 1000 ml distilled water) and King B (KB)

(Proteose Peptone 20.0 g, Glycerin 10.0 ml, K2HPO4 1.5 g, MgSO47H2O 1.5 g, Agar 15.0 g, Distilled Water 1000 ml) mediums.

2.2 Method

2.2.1 Determination of the antibacterial effect of essential oil in vitro

To determine the antibacterial effect of essential oil, disc diffusion method were used (Heatley, 1944). After distribution of 100 µL (108 Cfu/ml) bacterial suspension onto the media, the discs (diameter 6mm) were impregnated with 5 µl, 7 µl, 9 µl, and 11 µl essential oil placed on the inoculated media. Sterile pure water was used as a negative control and the inhibition zone which was formed after 48 hours was measured (Azaz et al., 2004).

2.2.2 Effect of different combinations of essential oil in vivo

As a result of petri trials, the antimicrobial effect of tea tree oil was tested on four Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis isolates and positive control. Sazlıca tomato genotypes at 3-4 leaf stages were used in the study. The bacterial suspension prepared at a concentration of 108 cells / ml from 48 hours fresh culture in physiological water was applied to the plant by spraying without opening any wound. After 48 hours, the most effective amount of the essential oil, which was determined by the petri trials, sprayed to the plant by hand pulverization. Sterile distilled water was sprayed as a negative control. The inoculated plants were maintained at 26 °C with a relative humidity of about 60-70 % in climatic chamber conditions and disease development was observed on the 1st, 3rd, 5th, 7th, 10th and 15th days. The two applied methods were compared and concluded.

3. Result

3.1 Determination of antibacterial effect of essential oil in vitro

Antibacterial effect of tea tree essential oil showed antibacterial activity against Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis by using disc-diffusion method. Different amounts of essential oil (5 µl, 7 µl, 9 µL, and 11 µL) were used to determine the most effective antibacterial activity. Among the applied amounts essential oil, the inhibition zone diameters in13 mm, 13±14 mm, 14±15 mm and 15±16 mm was observed, respectively. As a result, essential oil amount of 11 µL showed the largest inhibition zone diameter. It was used for plant experiment.

3.2 The effect of different combinations of essential oil in vivo

The effective dose as 11 µl dose and bacterial suspensions that prepared from fresh culture of Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis isolate at a concentration of 108 cells / ml and essential oil applied to the plant and sterile pure water was used as a negative control. Based on the observations in 15-20 days, it has been observed that essential oil prevents bacterial growth in plants. According to observations, no any bacterial symptoms were detected in the tested plants, while positive control plants were show typical symptoms (Figure 3.1).

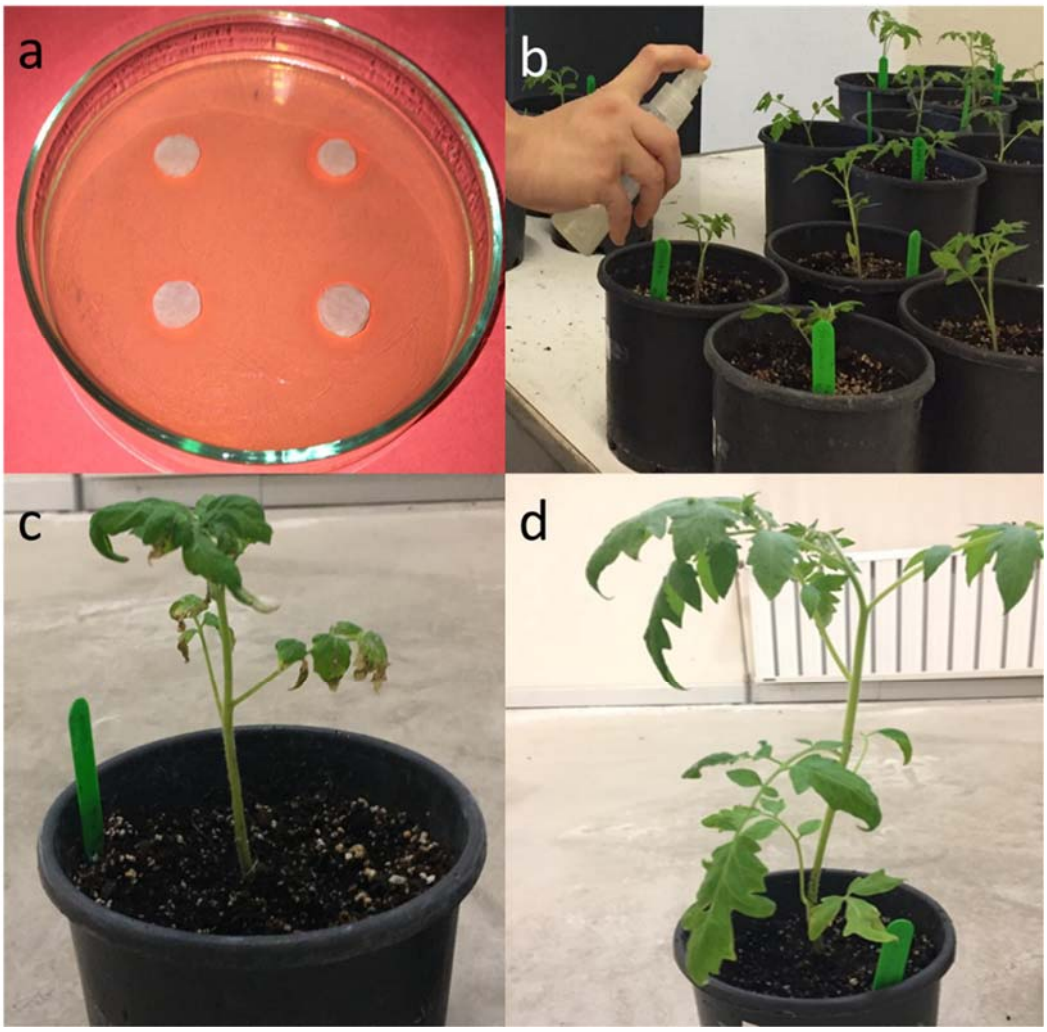


Figure 3.1 Inhibition zone of different doses of tea tree essential oil (a), application of tea tree essential oil onto plant (b), (c), (d)

The results of this study are consistent with previous studies, there are investigation studies of the effectiveness of essential oils on Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis (Basım et al., 2000; Daferera et al., 2003; Kızıl and Uyar, 2006; Şahin et al., 2004; Yılmaz, 2014). Oyman (2017) used disc diffusion method to determine the antimicrobial activity of essential oils on Salvia officinalis, Ocimum basilicum var. album (L) Benth, Lavandula angustifolia subsp. Angustifolia, Melissa officinalis, Thymus vulgaris L., Mentha piperita. As a result, Gram-positive and Gram-negative bacteria studies resulted that these oils were effective. Lucas et al. (2012) were evaluated the antimicrobial effect essential oil clove, citronella, tea tree, thyme, eucalyptus, cinnamon, and lemongrass against Xanthomonas vesicatoria. They have been found to reduce disease severity of the essantial oil of clove, citronella, tea tree, and lemongrass.

Terzi et al. (2007) were evaluated the antimicrobial effect of Melaleuca alternifolia essential oil and its components (terpinen-4-ol, 1,8-cineole and γ-terpinen) against some plant pathogenic fungus such as Fusarium graminearum, Fusarium culmorum and Pyrenophora graminea in vitro. In this study, essential oil and its

components have been found to have the antimicrobial effect against those plant funguses. Altundağ and Aslım (2005), in their study using agar well diffusion method of different doses of thyme essential oils have used against plant pathogenic bacteria. They reported that the thyme essential oil has an antibacterial effect against pathogenic bacteria.

Daferera et al. (2003) tried different doses of the essential oils obtained from thyme, gritotu, rosemary, lavender, sage tea, safflower and marjoram plants to Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis and some plant pathogenic bacteria and determined that bacterial growth decreased as the oil dose increased. Basım et al. (2000), examined the efficient of essential oil obtained from thyme (Thymbra spicata L. var. Spicata) against some bacterial agents that caused significant disease in tomato. As a result, it was determined that the dose rate of 91 mg / ml on the Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis of thyme essential oil applied at different doses prevented the agent.

4. Conclusion

As a result of the study, Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis was isolated from infected tomato plants. The antimicrobial effect of tea tree oil was found to be against Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis both in vitro and in vivo methods. According to the results obtained in this study, due to the successful antibacterial activity of tea tree essential oil and its application to the plant under in vivo conditions, it has been found that it can be an effective method against Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis in organic farming or other cultivation techniques aiming to reduce the chemical use.

References

- Akat, S. (2008). Domates Bakteriyel Leke veya Kanser (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis) Hastalığı'na Karşı Biyolojik Mücadele Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Aktaş, S. (2015). Domates öz nekrozuna neden olan etmenlere karşı PGPR ve biyojan bakterileri kullanılarak kontrollü koşullarda biyolojik mücadele imkanlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Altundağ, Ş. and Aslım, B. (2005). Kekiğin bazı bitki patojeni bakteriler üzerine antimikrobiyal etkisi. Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi, 3(7), pp.12-14.
- Azaz, A. D., Irtem, H. A., Kurkcuoğlu, M. and Baser, K. H. C. (2004). Composition and the in vitro antimicrobial activities of the essential oils of some Thymus species. Zeitschrift für Naturforschung C, 59(1-2), pp. 75-80.
- Basım, H., Yegen, O. and Zeller, W. (2000). Antibacterial effect of essential oil of Thymbra spicata L. var. spicata on some plant pathogenic bacteria. Journal of Plant Diseases and Protection. 27, pp. 279-284.
- Belgüzar, S., Yanar, Y. and Aysan, Y. (2016). Intensity of bacterial wilt disease of tomato in Tokat and identification of disease agent (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 33(2), pp. 34-40.
- Ceylan, A. (1996). Tıbbi Bitkiler-II, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.

- Çelik, E. and Çelik, G. Y. (2007). Bitki uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri. Orlab OnLine Mikrobiyoloji Dergisi, 5(2), pp. 1-6.
- Çetinkaya Yıldız, R. and Aysan, Y. (2008). Domates bakteriyel solgunluk hastalığı etmeni (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis (Smith) Davis et. al)'nin izolasyonu, geleneksel, serolojik ve moleküler yöntemlerle tanılanması. Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19(1), pp. 114-122.
- Daferera, D. J., Ziogas, B. N. and Polissiou, M. G. (2003). The effectiveness of plant essential oils on the growth of Botrytis cinerea, Fusarium sp. and Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis, Crop Protection 22(1), pp. 39-44, 2003.
- FAO (2020), Agriculture, vegetable production. (http://faostat.fao.org) Accessed 26 March 2021.
- Heatley, N. G. (1944). A method for the assay of penicillin. Biochemical Journal, 38(1), pp. 61.
- Kabaş, A., Ünlü, A., İlbi, H., Oğuz, A. and Zengin, S. (2010). BATEM domates hatlarının bakteriyel kanser ve solgunluk (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis)'a dayanıklılık durumlarının belirlenmesi. VIII. Sebze Tarımı Sempozyumu, Van.
- Kızıl, S. and Uyar, F. (2006). Antimicrobial activities of some thyme (Thymus, Staureja, Origanum and Thymbra) species against important plant pathogens. Asian Journal of Chemistry, 18(2), pp. 1455-1461.
- Iacobellis, N. S., Lo Cantore, P., Capasso, F. and Senatore, F. (2005). Antibacterial activity of Cuminum cyminum L. and Carum carvi L. essential oils. Journal of agricultural and food chemistry, 53(1), pp. 57-61.
- Lucas, G. C., Alves, E., Pereira, R. B., Perina, F. J. and Souza, R. M. D. (2012). Antibacterial activity of essential oils on Xanthomonas vesicatoria and control of bacterial spot in tomato. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 47(3), pp. 351-359.
- Oyman, B. U. (2017). Essential oil analysis of some plant species and antimicrobial activities, Yüksek Lisans Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Soylu, S., Soylu, E. M., Baysal, O. and Zeller, W. (2005). Antibacterial activities of the essential oils from medicinal plants against the growth of Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis. 1st Symposium Biocontrol of Bacterial Plant Diseases**,** Germany, Available at: https://idw-online.de/de/event13523 (Accessed 25 March 2021).
- Şahin, F., Karaman, I., Güllüce, M., Öğütçü, H., Şengül, M., Adıgüzel, A., Öztürk, S. and Kotan, R. (2003). Evaluation of antimicrobial activities of Satureja hortensis L. Journal of Ethnopharmacology, 87(1), pp. 61-65.
- Terzi, V., Morcia, C., Faccioli, P., Vale, G., Tacconi, G. and Malnati, M. (2007). In vitro antifungal activity of the tea tree (Melaleuca alternifolia) essential oil and its major components against plant pathogens. Letters in applied microbiology, 44(6), pp. 613-618.
- TÜİK (2020). Bitkisel üretim istatistikleri, www.tuik.gov.tr, Accessed 25.04.2021
- Yılmaz, M., Kavak, S. and Baysal, Ö. (2014). Bazı ticari sabit ve uçucu yağların domates bakteriyel kanser ve solgunluk etmeni üzerine antibakteriyel etkileri. Derim, 31(1), pp. 50-60.

Molecular Screening and Partial Characterization of N Segment of Tomato Spotted Wilt Orthotospovirus in Pepper Plants at Mersin Province

Qurat ul-Ain Sajid, Nida Ünlü, Eminur Elçi
Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Department of Plant Production and Technologies, 51240, Niğde, Turkey
eminur@gmail.com

Abstract: Tomato spotted wilt orthotospovirus (TSWV), a member of the Orthotospovirus family, is one of the most important viruses in the tomato and pepper crops, causing massive yield and quality losses. TSWV comprised of three single-stranded RNA segments, as Large (8.9 kb), Medium (4.8 kb), and Small (2.9 kb). The small segment of the virus encoded the nonstructural protein (NSs) and the nucleocapsid (N) protein. It has been observed that this virus severely infected pepper in Mersin region of Turkey. The vital objective of the study was to identify the incidence of virus and partial characterization of N segment of TSWV. In this research, we collected 88 symptomatic samples from Mersin province to investigate the incidence of virus in those regions. Total RNA acids were extracted from leaves using RNA purification kit (Norgen Biotek) and used as a template for cDNA synthesis (abm's EasyScript™ cDNA Synthesis Kit). PCR analyses were carried out by using virus specific primer for TSWV (TSWV-F: 5'-ATTGCCTTGCAACCAATTC-3', R-5'- ATCAGTCGAAATG GTCGGCA-3'- 276 bp). All the TSWV positive samples were used further characterization of Partial N segment of TSWV by using N gene primers (TSWVN1-F: 5'-ATGTCTAAGG TTAAGC-3',R-5'-TTAAGCAAGTTCTGTGA-3'-777bp, TSWVN 2F: 5'TACGGATCCGATGTCTAAGGTTAAGCTCAC3', R:5'A TCTCGAGTCAAGCAAGTTCTGCGAG-3', 290 bp). Based on the PCR analyses, among the total samples only eight samples were amplified for N segment. The neighbor-joining method was used to create a phylogenetic tree by using the MEGAX program. TSWV-N gene multiple sequence alignment exhibited high variability among TSWV isolates when compared with GenBank. Confirmation analyses are still in progress.
Keywords: TSWV, N gene segment, Orthotospovirus, RT-PCR, Pepper, Mersin

1. Introduction

Tomato (Solanum lycopersicum L.) and Pepper (Capsicum annuum L.) are the members of family solanaceae. Both tomato and pepper ranked as the most produced fresh vegetable around the world with the production of 180,766,329 tons and 380,27,164 tons consecutively (FAO, 2019). Turkey ranked in top three for both tomato and pepper with the production of 128,419,90 tons and 262,566,9 tons in Turkey (Tüik, 2019). Tomato and pepper are produced in all region of Turkey because of the climatic conditions suitable for its growth (Çetinkaya Yıldız, 2007). The important areas for the cultivation of both crops are Mediterranean, Aegean and Marmara Regions of Turkey (Evgenidis et al., 2011). Pepper and tomatoes are consumed fresh as well as a processed food product with different uses (tomato paste, sauce, ketchup, pickle, tomato juice, etc.). Plant pathogens are the entities that can cause great yield loose which is approximately 13% around the globe. There are many disease factors (bacteria, fungi, viruses) that can cause infections in cultivated plants. Viruses are one of them that can led to 60 billion dollars of product loss occurs every year in the world due to virus diseases have an important place among these pathogens (Fauquet, 2005). Tomato and pepper productions are under pressure from viral diseases, which

are causing major yield and quality losses worldwide. Many viruses can infect the production of Solanaceous crops worldwide including Cucumber mosaic virus, Potato virus Y, Tomato spotted wilt orthoptospovirus, Tobacco mosaic virus, Tomato mosaic virus, Potato virus X, Alfalfa mosaic virus and Tomato yellow leaf curl virus. TSWV is one of the most deadly viruses infecting tomato and pepper yields, and it is on the list of plant quarantined diseases. Thrips species are the most common vector of this disease. Western flower thrips Frankliniella occidentalis are one of the important type of thrips that can transmit the virus contagiously around the globe (Aramburu et al., 2015).

It ranked second among the top 10 viruses of the most economic importance in cultivated plants. The appearance and severity of symptoms caused by TSWV disease varies depending on the type, variety, age, development period of the host plant, the race of the virus, the time of infection onset and the climatic conditions. TSWV in tomato and pepper plant causes tanning, leaf curl, necrotic spots, necrotic lines, dwarfism, green, light green, brown ring-shaped symptoms in unripe fruits, light ocher, red areas in ripe fruits, and severe necrosis symptoms. It is very difficult to prevent the transmission of virus disease entities to the plants. Use of virus-free certified seeds, alternation of TSWV with non-host plants, immediate removal and destruction of virus-infected plants, removal of weeds that host thrips vectors mechanically or using herbicides, use of resistant or tolerant varieties are some of the important strategies to control the virus spread.

TSWV includes in the group of Orthotospovirus. Orthotospovirus are enveloped viruses having RNA genomes including additional protein package. The virus genome is made up of three RNA segments, which is classified as a tripartite RNA genome arrangement. TSWV is allocated to the genus Tospoviruses in the family Bunyaviridae (Moritz et al., 2004). It is enveloped virus 80-120 nm in size. The TSWV genome is made up of three single-stranded RNA segments that are labeled L (8.9 kb), M (4.8 kb), and S (2.9 kb) depending on their size (Ferrend et al., 2019). The L RNA involves in replication and encodes the RNA-dependent RNA polymerase (RdRp). M and S segments are ambisense in nature with two open reading frames (ORFs). The M RNA possesses a nonstructural protein (NSm) and Gn - Gc glycoprotein involves in viral cell-to-cell transport of virus. A nonstructural protein (NSs) involved in the gene silencing suppression and the nucleocapsid (N) protein encoded by S segment of the virus.

Several researches have been found for explaining the importance of TSWV for all of the tospoviruses. From recent studies, Ferrand et al. In 2019, investigated natural resistance-breaking pepper isolates from Argentina and reported that several isolates failed to overcome the Sw-5b resistance in tomato, while they behave differently for pepper. They also reported that the N genes of these TSWV isolates were closely related to Asian isolates as a result of phylogenetic analysis. Ronde et al. 2019 reported that different temperature preference for induction of resistance (less than 28°C) and breaking (28°C) against TSWV. In this study, NSs genes were selected and cloned with Suppression of RNA silencing to cause Tsw-linked hypersensitivity in pepper species. Fidan and Sari conducted a study on tomato in 2019 to determine the source of the resistance breaking (RB) mutations in the virus genome (Fidan and Sari,

2019). In addition, there are many studies can be found on the prevalence of TSWV in Turkey (Özdemir et al., 2007, Buzkan et al., 2006, Turhan et al., 2006, Yardımcı and Kılıç, 2009, Oğuz et al., 2010, Kamberoğlu et al., 2011, Şevik et al., 2012, Arlı-Sökmen and Şevik, 2013, Atakan et al., 2013, Deligöz et al., 2014, Özkaynak et al., 2014, Bozdoğan et al., 2015, Sertkaya et al., 2017, Kılıç et al., 2017, Çelik et al., 2018, Öncü and Yeşil, 2019, Kılıç et al., 2019, Güneş and Gümüş, 2019, Devran et al., 2019, Öztürk and Baloğlu, 2019). There are no more studies have been found for the TSWV prevalence in Mersin. This research also focused on sequencing of partial N segment of TSWV which have not been focused previously. The purpose of detecting the mutation in the N gene of the virus that causes breaking the resistance mechanism in the plant among the detected virus isolates is to make nucleotide sequence analysis of this gene region, and to perform genetic variation and phylogenetic analysis.

2. Material & Method

2.1 Materials

2.1.1 Field Survey

Suspicious pepper leaves were collected from the Mersin provinces in 2020 summer.

2.2 Methods

2.2.1 DAS-ELISA

Collected tomato and pepper leaves were analyzed by DAS-ELISA method to confirm TSWV by following the manufacturer instructions (Bioreba AG, Switzerland) for the monoclonal antisera and according to Clark and Adams (1977). ELISA positives were used for further analysis.

2.2.2 Mechanical Inoculation

Equal number of tobacco plants was inoculated from the isolates found positive as a result of ELISA, and also non-inoculated (mock) plants were used for each genotype as a control.

2.2.3 RNA Extraction

Total RNA was extracted and purified from inoculated plants by plant /fungi total RNA purification kit (Norgen Biotek). The yield and quality of total RNAs were checked by Bio-Spec spectrophotometer (Shimatzu., USA).

2.2.4 RT-PCR

A two-step RT-PCR protocol were used. cDNAs were synthesize by the abm's cDNA Synthesis Kit by using random hexamer primers. The PCR procedure includes cDNA 2 µl, 10mM dNTP, 25 mM MgCl2, 5x PCR buffer and each primer pair 10 µM (Table 2.1) and 5 units\µl Taq DNA polymerase. PCR amplifications was carried out in the following circumstances: 94°C-4 min denaturation, 94°C-30 sec, 55°C-45 sec, and 72°C-1 min and 72°C-10 min with 40 cycles. 1.5% agarose gel have prepared and run it for 1 hour at 120 volts and stained it with Ethidium bromide. The gels were visualized under UV light under a UV-transilluminator.

Table 2.5 Primers be used in RT-PCR.

Primer	Sequences 5'- -3'	T (°C)	References
TSWV	F: ATTGCCTTGCAACCAATTC R:ATCAGTCGAAATGGTCGGCA- 276bp	55°C	This study
TSWV-N1	F: ATGTCTAAGGTTAAGC R:TTAAGCAAGTTCTGTGA -777bp	50°C	This study
TSWV-N2	F: TACGGATCCGATGTCTAAGGTTAAGCTCAC R:5'- TTATCTCGAGTCAAGCAAGTTCTGCGAG- 290bp	55°C	Ferrand et al., 2019

2.2.5 Phylogenetic Analysis

The sequences obtained were subjected to BLAST (NCBI) analysis. Multiple alignment Clustal W. MEGAX software were used to construct a phylogenetic analysis with 1000 bootstrap repetitions using the neighbor-joining method (Kumar et al., 2016).

3. Results

Totally eighty eight leaves were collected from pepper plants showing suspicious symptoms from different locations of Mersin. The symptoms varied from yellowing, leaf deformation, ringspots That may have been so widespread that the leaves had a bronzed surface, purpling and rolling of the leaves, and stunting of the leaves and plant as a whole.



Figure 3.1 Leaves showing TSWV symptoms.

3.1. ELISA results for TSWV Detection

Suspicious samples collected from Mersin provinces were used for DAS-ELISA method to confirm TSWV infections. As a result of DAS-ELISA forty-four (44) samples were found positives for TSWV infection.

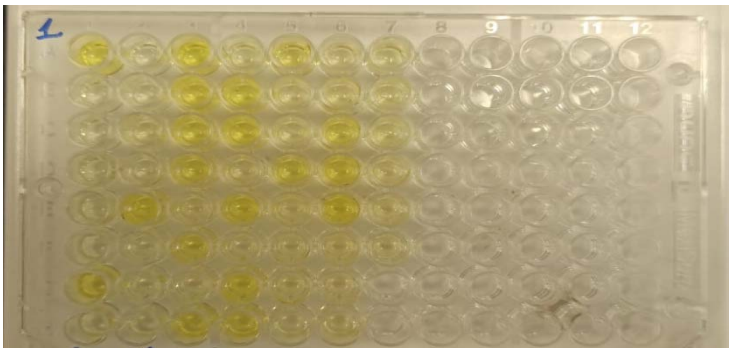


Figure 3.24 ELISA results of all collected samples from Mersin

3.2. RNA Extraction Results

RNAs were extracted by optimized by RNA purification kit (Norgen Biotek). The RNA quantity and quality results showed in Figure 3.3.

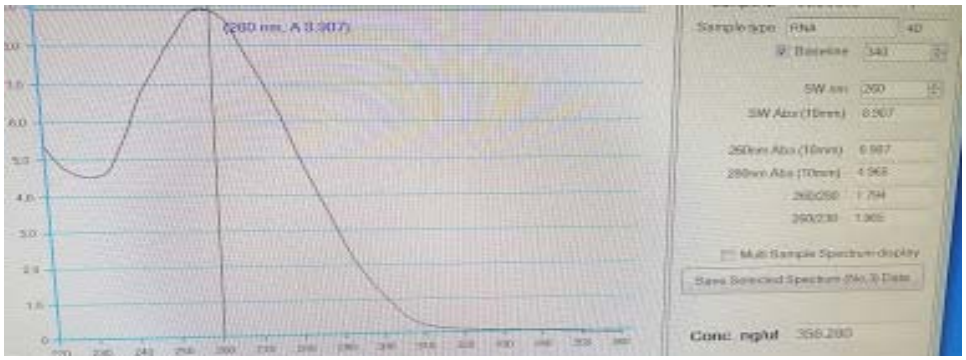


Figure 25.3 Spectrophotometer results of extracted nucleic acids

3.3 TSWV Screening of ELISA Positives

All samples were screened with TSWV primer. As a result, twenty-nine (29) samples were found to be positive to TSWV infections. This experiment was repeated for the optimization of annealing temperature for virus specific primers. Therefore, annealing temperatures at 55°C used for the amplification product of TSWV.

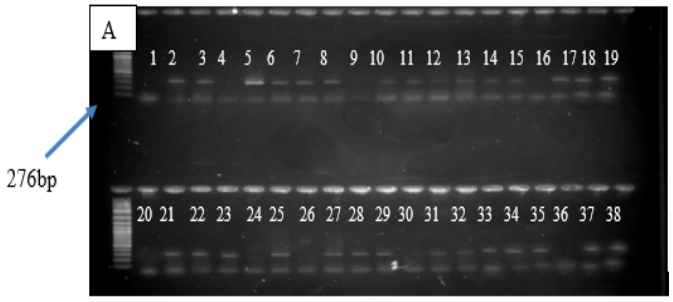


Figure 3.4 Screening of few ELISA positives by virus specific TSWV primer

3.4 Screening of N gene from TSWV positive samples

All the positive samples were used for the amplification of N gene of TSWV. As a result of this eight samples were successfully amplified for desired product.

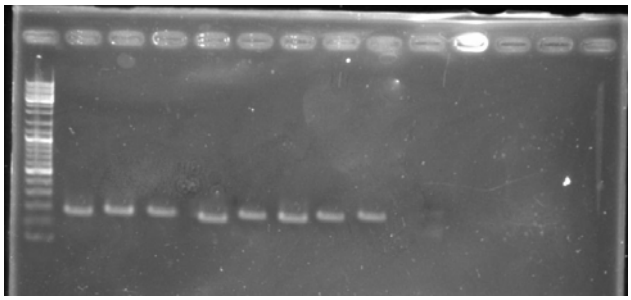


Figure 3.5 Screening of TSWV positives by TSWV-N2 primer

3.5 Phylogenetic Analysis

Each PCR outputs were directly sequenced from both sides. Sequencing was done using an AB1373 Automated Sequencer at MedSanTek Company (Istanbul, Turkey). For sequence analyses the BLAST tool on the National Center for Biotechnology Information (NCBI) have been used. MEGAX software was used to develop a phylogenetic analysis using the neighbor joining tree. The highlighted color indicates the isolate obtained from this study. According to BLAST analysis, the Turkish isolates showed of maximum similarity with GenBank TSWV isolates 85%, 63%, 85% consecutively of maximum similarity with GenBank TSWV isolates. Phylogenetic analysis revealed different groups as shown in Figure 3.6 and our isolate distinctly grouped in USA isolates with high bootstrap value (% 85) which explained the highly diverse nature of N gene of TSWV.

This study's findings are consistent with previous research, Öztürk and Baloğlu, in 2019, examined the pepper samples from different Eastern Mediterranean Region and determined the presence of different viruses using the DAS-ELISA and RT-PCR methods. Among the scanned samples, Alfalfa mosaic virus, Chilli veinal mottle virus, Tomato mosaic virus, Tobacco etch virus, Cucumber mosaic virus, Pepper mild mottle virus, Pepper mottle virus, Pepper veinal mottle virus, Potato Y virus, Tobacco mosaic virus, Potato virus X, Tomato spotted wilt virus and Tomato yellow leaf curl virus have been detected. The infection rate in pepper samples was determined as 59.4% using the percentage determination method. In this study, characterization of N gene belonging to TSWV is not included. Ferrand et al., 2019 explained the availability of resistant cultivars with Tsw and Sw-5 resistance genes. The widespread use of TSWV-resistant pepper plants, on the other hand, caused the appearance of RB, increasing TSWV's economic impact in pepper. These results have provided information on the present status of the tospovirus pepper pathway representing a fundamental precondition to include these RB isolates in future screening programs in order to select new and advance sources of resistance to Tomato spotted wilt disease in pepper.

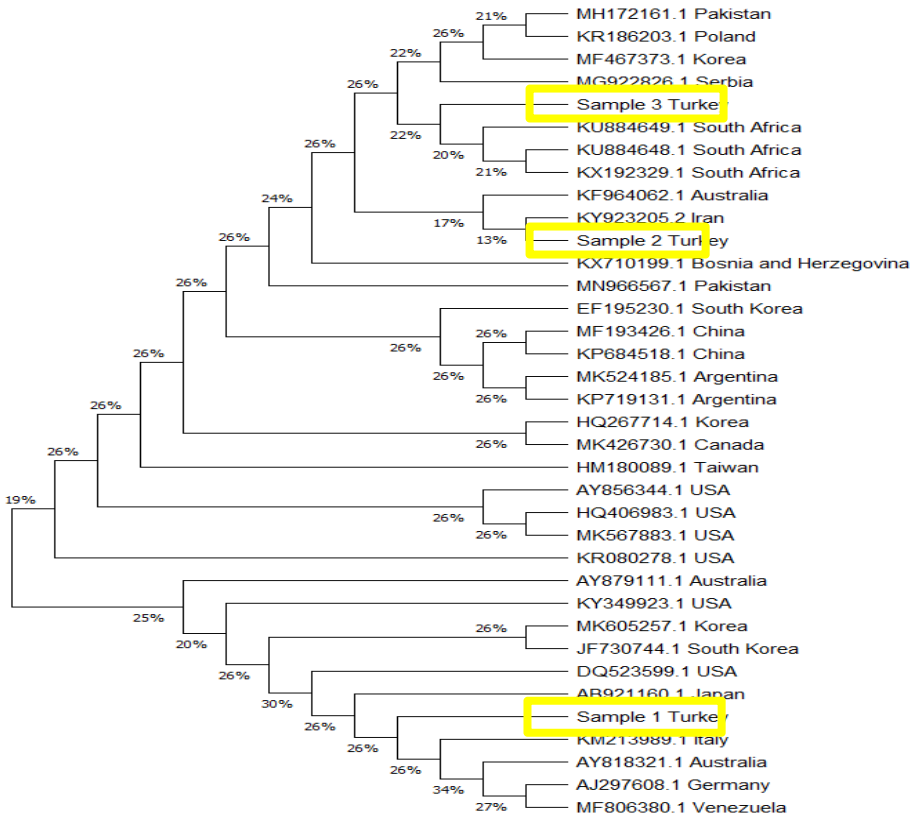


Figure 3.6 Phylogenetic analysis result of TSWN isolate using neighbor-joining method with 1000 bootstrap value. Highlighted samples belongs to Turkey and the remained isolates were obtained from GenBank

4. Conclusion

As a result of the study, TSWV incidence has been detected by suspicious pepper plants. Eight samples were amplified for N gene by using specific primers from TSWV positive samples. The amplified samples were used for sequencing of partial N gene of TSWV. Phylogenetic analysis has showed that N gene segment is highly variable among all the TSWV isolates. However, further analysis is still in process for confirmation of the results. The results presented in this study will be helpful to enhance our information on the incidence of plant viruses and permit the improvement of new advance approaches or techniques that avoids further spread of infections into new plants in Mersin province of Turkey.

Acknowledgement

This study was funded by Research Projects Unit of Niğde Ömer Halisdemir University, (BAP project no. TGT 2020/7-BAGEP).

References

- Aramburu, J., Galipienso, L., Soler, S., Rubio, L. and López, C. (2015). A severe symptom phenotype in pepper cultivars carrying the Tsw resistance gene is caused by a mixed infection between resistance-breaking and non-resistance-

breaking isolates of Tomato spotted wilt virus. Phytoparasitica, 43(5), pp.597-605.

- Arli-Sokmen, M. and Sevik, M.A. (2013). Spread of Tomato spotted wilt virus from an internal virus source by thrips species in Samsun, Turkey. Phytoparasitica, 41(2), pp.159-168.
- Atakan, E., Kamberoğlu, M.A. and Uygur, S. (2013). Role of weed hosts and the western flower thrips, Frankliniella occidentalis, in epidemiology of Tomato spotted wilt virus in the Çukurova region of Turkey. Phytoparasitica, 41(5), pp.577-590.
- Bozdogan, V. and Kamberoglu, M.A. (2015). Incidence and distribution of Tomato spotted wilt tospovirus (TSWV) in vegetable crops in Antalya Province of Turkey. Turkish Journal of Phytopathology, 44(1-3), pp.39-50.
- Buzkan, N., Demir, M., Öztekin, V., Mart, C., Çağlar, B.K. and Yilmaz, M.A. (2006). Evaluation of the status of capsicum viruses in the main growing regions of Turkey. EPPO Bulletin, 36(1), pp.15-19.
- Clark, M.F. and Adams, A.N. (1977). Characteristics of the microplate method of enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of plant viruses. Journal of general virology, 34(3), pp.475-483.
- Culal-Kilic, H., Yardimci, N., Bal, A., Güneş, A. and Deniz, F. (2017). Sensitive detection of tomato spotted wilt virus from pepper plants by DAS-ELISA, RT-PCR and IC-RT-PCR. Romanian Biotechnological Letters, 22(5), p.12934.
- Çelİk, İ., Özalp, R., Çelİk, N., Polat, İ. and Sülü, G. (2018). Improvement of long type pepper lines resistant to Tomato spotted wilt virus (TSWV). Derim, 35(1), pp.27-36.
- Çetinkaya Yıldız, R., (2007). Domates bakteriyel solgunluk hastalık etmeni (Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis)'nin tanılanması ve bitki büyüme düzenleyici rizobakteriler ile biyolojik mücadele olanaklarının araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, 173 s., Adana).
- Çulal kılıç, H., Isparta, L., Yardımci, N. and Doğan, K. (2019). Diagnosis of Tomato Spotted Wilt Virus (TSWV) in Tomatoes Grown Areas in Isparta and Burdur Provinces, Turkey.
- De Ronde, D., Lohuis, D. and Kormelink, R. (2019). Identification and characterization of a new class of Tomato spotted wilt virus isolates that break Tsw-based resistance in a temperature-dependent manner. Plant Pathology, 68(1), pp.60-71.
- Deligoz, I., Sokmen, M.A. and Sari, S. (2014). First report of resistance breaking strain of Tomato Spotted Wilt Virus (Tospovirus; Bunyaviridae) on resistant sweet pepper cultivars in Turkey. New Disease Reports, 30(26), pp.2044-0588.
- Devran, Z. and Kahveci, E. (2019). Development and validation of a user-friendly KASP marker for the Sw-5 locus in tomato. Australasian Plant Pathology, 48(5), pp.503-507.
- Evgenidis, G., Traka-Mavrona, E. and Koutsika-Sotiriou, M. (2011). Principal component and cluster analysis as a tool in the assessment of tomato hybrids and cultivars. International Journal of Agronomy, 2011.
- FAO,2019. www.fao.org
- Fauquet, C.M., Mayo, M.A., Maniloff, J., Desselberger, U. and Ball, L.A. eds., (2005). Virus taxonomy: VIIIth report of the International Committee on Taxonomy of Viruses. Academic Press.

- Ferrand, L., Almeida, M.M.S., Orílio, A.F., Dal Bó, E., Resende, R.O. and García, M.L. (2019). Biological and molecular characterization of tomato spotted wilt virus (TSWV) resistance-breaking isolates from Argentina. Plant Pathology, 68(9), pp.1587-1601.
- Fidan, H. and Sarı, N. (2019). Molecular characterization of resistance-breaking Tomato spotted wilt virus (TSWV) isolate medium segment in tomato. Applied Ecology and Environmental Research, 17, pp.2203-2218.
- Güneş, N. and Gümüş, M. (2019). Detection and Characterization of Tomato spotted wilt virus and Cucumber mosaic virus on Pepper Growing Areas in Antalya. Journal of Agricultural Sciences, 25(3), pp.259-271.
- Kamberoglu, M.A. and Bilge, A. (2011). Occurrence of Tomato spotted wilt virus in lettuce in Cukurova region of Turkey. International Journal of Agriculture and Biology, 13(3).
- Kumar, S., Stecher, G. and Tamura, K. (2016). MEGA7: molecular evolutionary genetics analysis version 7.0 for bigger datasets. Molecular biology and evolution, 33(7), pp.1870-1874.
- Moritz, G., Kumm, S. and Mound, L. (2004). Tospovirus transmission depends on thrips ontogeny. Virus research, 100(1), pp.143-149.
- Oguz, A., Celik, N., Kabas, A., Zengin, S., Ellialtioglu, S., İlbi, H., Caliskan, F. and Kamberoglu, M. (2010), July. Study of local tomato genotypes'genetıcal varıatıon and resıstance to tswv by usıng dıfferent methods. In III International Symposium on Tomato Diseases 914 (pp. 423-428).
- Öncü, F. and Yeşil, S. (2019). Tomato spotted wılt vırus and resıstance to the vırus on tomato. Dr. Mithat Direk, p.534.
- Özdemir, S., Erilmez, S. and Kaçan, K. (2007), October. Detection of Tomato spotted wilt virus (TSWV) on tomato crops and some weeds in Denizli province of Turkey. In II International Symposium on Tomato Diseases 808 (pp. 171-174).
- Özkaynak, E., Devran, Z., Kahveci, E., Doğanlar, S., Başköylü, B., Doğan, F., İşleyen, M., Yüksel, A. and Yüksel, M. (2014). Pyramiding multiple genes for resistance to PVY, TSWV and PMMoV in pepper using molecular markers.
- Öztürk, P.K. and Baloğlu, S. (2019). Doğu Akdeniz Bölgesi'nde Açık Alanda Yetiştirilen Biberlerde Bazı Virüslerin Serolojik ve Moleküler Tanısı.
- Sertkaya, G. and Özdağ, Y. (2017). Investigation on viruses causing yellowing disease in pepper in Hatay-Turkey. Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(1), pp.16-22.
- Sevik, M.A. and Arli-Sokmen, M. (2012). Estimation of the effect of Tomato spotted wilt virus (TSWV) infection on some yield components of tomato. Phytoparasitica, 40(1), pp.87-93.
- Turhan, P. and Korkmaz, S. (2006). Determination of tomato spotted wilt virus using serological and biological methods in tomatoes grown in Çanakkale province. Journal of Agricultural Sciences (Turkey).
- TÜİK, 2019. www.tuik.gov.tr
- Yardimci, N. and Kilic, H.C. (2009). Tomato spotted wilt virus in vegetable growing areas in the west Mediterranean region of Turkey. African Journal of Biotechnology, 8(18), p.4539.

Patateste Potasyumun Yumru Kalitesi Üzerine Etkileri

Ramazan İlhan Aytekin, Sevgi Çalışkan
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Ayhan Şahenk Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü 51240 Merkez Niğde Türkiye
scaliskan@ohu.edu.tr

Özet: Bu çalışma, Türkiye'de yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan Agria patates çeşidinde farklı dozlarda uygulanan potasyum gübrelemesinin yumru kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, 2019 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi Araştırma ve Uygulama Alanında Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre dört tekrarlamalı olarak kurulup yürütülmüştür. Denemede 6 farklı potasyum (K) dozu (K0: Kontrol, K4: 4 kg K/da, K8: 8 kg K/da, K12: 12 kg K/da, K16: 16 kg K/da, K20: 20 kg K/da) uygulaması kullanılmıştır. Çalışmada potasyum gübresi dikim öncesi toprağa uygulanmıştır. Çalışma sonucunda, artan miktarlarda uygulanan potasyumun yumru kuru madde miktarı, özgül ağırlık ve nişasta miktarını artırdığını fakat istatistiki olarak önemli ve uygun dozun 12 kg/da olduğu belirlenmiştir. Çalışmamızda kullanılan Agria çeşidinde parmak patates için en uygun potasyum dozu 8 kg/da iken cips için 8 ve 12 kg K/da olduğu sonucuna erişilmiştir. Sonuç olarak uygulanan potasyum dozlarının incelenen özellikleri etkiledikleri ve uygulanacak uygun potasyum dozunun cips ve parmak patates kızartma kalitesi için 8 kg K/da, kuru madde miktarı, özgül ağırlık ve nişasta miktarı için 12 kg K/da olduğu belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, potasyum gübrelemesinin yumru kalite özellikleri üzerine etkili olduğu ancak, yüksek oranlarda uygulanan potasyumun parmak patates ve cips kızartma kalitesini olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Solanum tuberosum, potasyum, kuru madde, özgül ağırlık, cips

Effects of Potassium on Tuber Quality in Potatoes

Ramazan İlhan Aytekin, Sevgi Çalışkan
Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Ayhan Şahenk Agricultural Sciences and Technologies, Department of Plant Production and Technologies 51240 Nigde/Turkey.
scaliskan@ohu.edu.tr

Abstract: This study was conducted to investigate the effect of different potassium doses on the quality parameters of Agria potato cultivar, which is commonly cultivated in Turkey, at Research and Experimental Farm of Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Nigde Omer Halisdemir University, Nigde in 2019. The field experiments were laid out in the randomized complete block design with four replication, six different levels of potassium (K) (K_0: Control, K_4: 4 kg K/da, K_8: 8 kg K/da, K_{12}: 12 kg K/da, K_{16}: 16 kg K/da, K_{20}: 20 kg K/da). In the study, potassium fertilizer was applied to the soil before planting. Dry matter, specific gravity and amount of starch was increased both levels of potassium. However, optimum and statistically significant dose was determined 12 kg/da of potassium fertilizer. Optimum dose were found 8 kg/da for french-fried potato, on the other hand, 8 and 12 k/da were determined optimum doses for chips in this study. Potassium doses were effected to quality parameters of potato. This research is to suggest that 8 kg/da K is favorable doses for chips and french-fried potato, 12 kg/da K is favorable dry matter content and specific gravity. According to the research results, the obtained data indicated that potassium fertiliser effected the tuber quality. However, increased potassium doses negatively effected the chips and french-fried.
Keywords: Solanum tuberosum, potasyum, kuru madde, özgül ağılık, cips,

1. Giriş

Patates (Solanum tuberosum L.) tüm insanlık için önemli besin maddelerinden biri olup; dünya genelinde 370 milyon ton, ülkemizde ise 5,2 milyon ton üretim ile vazgeçilmez bir üründür (TÜİK, 2021). İnsanlar için düzenli ve sağlıklı beslenme kaynağı olan patates, yüksek miktarda kuru maddeye sahip olması ve sahip olduğu kuru madde içerisindeki besinsel maddelerin düzenli dağılımı, kullanım alanının geniş olması nedeniyle başta az gelişmiş ve beslenme yetersizliği taşıyan ülkeler olmak üzere tüm dünya için önemli bir besin kaynağıdır (Woolfe, 1987; Çalışkan, 1997; Arıoğlu, 2014). Dünya nüfusunun beslenmesinde temel ürün olan patates, sahip olduğu protein, karbonhidrat, vitamin ve mineraller bakımından zengin olması nedeniyle besin içeriği bakımından kıymetli bir kaynaktır. Ortaya çıkarılan çalışmalar sonucunda 100 gramlık patates yumrusunun bir insanın günlük ihtiyacı olan C vitamininin %20-50'sini, demirin %10'unu, proteinin minimum %7'sini, B1 vitamininin %10'unu ve enerjinin %3'ünü karşıladığı belirlenmiştir (Arıoğlu, 2014). İnsan beslenmesinde ve sanayide farklı şekillerde kullanılan patates doğrudan mutfaklarda kullanıldığı gibi, hazır gıda ya da paketlenmiş gıda sektöründe de özellikle cips ve parmak patates olarak da tüketilmektedir.

Patates, diğer tarımsal ürünlere göre birim alandan alınan yüksek verim ve adaptasyon yeteneğinin yeterince yüksek olması sebebiyle (Ekin ve ark., 2013) ülkemizde pek çok bölge ve ilde yılın her döneminde ana ürün, turfanda ve ikinci ürün olarak yetiştirilmektedir (Çalışkan ve ark., 2010). Ülkemiz yıllık yaklaşık 147.993 ha alandan 5.200.000 tonluk üretim ve 3.514 kg/da verim ile önemli patates üreticisi ülkelerden biri konumundadır. Yıllık ülke üretimimizin %55'ini Niğde, Konya, İzmir, Afyonkarahisar ve Bolu illeri sağlamaktadır. Bu iller arasında yer alan Niğde ise 689.312 tonluk üretim ile 1.sırada yer almakta olup toplam üretimimizin %13,2'sini tek başına karşılamaktadır (TÜİK, 2021).

İklim ve toprak faktörlerinin yanı sıra kültürel uygulamalardan besin isteği ve gübreleme konuları patateste yumru verimi ve kalitesini etkileyen ana faktörlerdir. Uygulanan besleme ve gübreleme uygulamaları önemli kültürel uygulamalardan olup, patatesin verimi ve kalite özelliklerine üzerine etkileri bulunmaktadır (Yıldırım, 2019). Doğada kültüre alınan pek çok ürünün ihtiyaç duyduğu gibi patates de bitki gelişimi ve metabolizması için gerekli olan besin elementlerine gereksinim duymaktadır. Patates toprak üstü aksam ve yumrular olarak topraktan fazla miktarda ürün kaldıran bir bitki olup kaldırdığı besin maddelerinin yarısını yeşil aksamında biriktirirken yarısını ise yumrularda depolamaktadır. Patatesten alınan her bir 1 ton yumru için 8.0 kg/da potasyum, 5.4 kg/da azot ve 1.4 kg/da fosfora gereksinim duyulmaktadır (Er ve Uranbey, 1998; Mengel ve ark., 2001). Patatesin topraktan kaldırdığı bitki besin elementleri miktarları göz önüne alındığında potasyumun diğer besin elementlerine göre topraktan daha çok kaldırıldığı ve patatesin potasyuma hem diğer besin elementlerine göre hem de tarla bitkileri içerisinde yer alan diğer bitkilere göre daha fazla ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Potasyum bitki besin elementleri arasında bitki büyümesi, gelişmesi yani bitki fizyolojisi için en hayati elementlerin başında gelmektedir (Kacar, 2012; Hasanuzzaman ve ark., 2018). Doğada bol miktarda bulunmasına ve çoğu topraklarda yüksek olmasına rağmen bitkiye yarayışlı potasyum yönünden tarım toprakları genelde yoksuldur (Kacar, 2012). Bitkilerde potasyum önemli metabolik, fizyolojik ve biyokimyasal işlevlere sahip olup, sahip olunan bu önemli işlevlerine bağlı olarak bitkilerde ürün miktarı ve kalitesi artmaktadır. Potasyum

bitkilerde, enzim aktivitesini, ATP'nin sentezlenmesindeki rolüyle fotosentez miktarını (Tester ve Blatt, 1989), nişastanın sentezini ve üretilen nişastanın yumruda birikimini, üretilen fotosentez ürünlerinin taşınmasını ve depolanmasını, protein oranlarının artmasını ve depolanan ürünlerde ürünün dayanıklılığının artmasına yol açarak ürün kalitesine önemli etkilerde bulunmaktadır (Kacar, 2012).

Ürün miktarı ve kalitesine verdiği olumlu etkilerden yola çıkarak yapılan bu çalışmada patatesin farklı tüketim alanlarına (yemeklik, cips ve parmak patates) bağlı olarak bitkiye uygulanan farklı dozlarda potasyum elementinin patatesin nişasta, özgül ağırlık ve cips ile parmak patates kızartma kalitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Araştırma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü Araştırma ve Uygulama Alanında yürütülmüştür. Çalışmada, potasyum kaynağı olarak %50 K2O içeren potasyum sülfat kullanılmıştır. Potasyum dozları 0, 4, 8, 12, 16 ve 20 kg/da K olacak şekilde dikim öncesi parsellere uygulanmıştır. Çalışmada bitkisel materyal olarak; olgunlaşma zamanına göre orta geççi, yumru et ve kabuk rengi sarı, kuru madde ve nişasta oranı orta, verimi yüksek, parmak patates, cips ve kumpire uygun sanayilik bir çeşit olan ve tüketiciler tarafından rağbet görmesi nedeniyle üreticiler tarafından bölgede yoğun olarak üretimi yapılan Agria çeşidi kullanılmıştır. Tohumluk olarak boyutu 35-45 mm arasında olan yumrular tercih edilmiştir. Deneme, tesadüfi bloklar deneme desenine göre 4 tekrarlamalı olarak kurulup yürütülmüştür. Deneme parselleri, 5.1 m uzunluğunda 2.8 m genişliğinde olup, 70 cm x 30 cm sıklığında 15-18 cm derinliğinde olmak üzere her parsele 68 adet yumru dikimi yarı otomatik patates dikim makinesi ile yapılmıştır.

Denemede sulama sistemi olarak yağmurlama sistemi kullanılmış olup toprak nem durumuna göre düzenli şekilde sulamalar yapılmıştır. Çalışmada hasat, parsellerde olgunlaşma belirtileri görüldükten sonra iki sıralı patates söküm makinası ile yapılmıştır. Hasat öncesi her parselin hasat alanı içerisindeki 10 ocak ayrı ayrı hasat edilmiş ve kalite özelliklerinin belirlenmesi için laboratuvara getirilmiştir. Yumru özgül ağırlığı ve kuru madde oranı her parselden 3 tekrar olmak üzere PW-2050 Dijital Hidrometresi ile belirlenmiş olup, Haase, 2003' e göre de yumru özgül ağırlık değeri kullanılarak yumru nişasta oranı belirlenmiştir. Çalışma alanına ait tesadüfi olarak seçilen 6 yumru boyuna üçe bölünmüş ve 30 dk. açıkta bekletilerek kararma skalasına (1 = V şeklinde kararma, 2 = Belirgin kararma, 3 = Hafif kararma, 4 = Lokal kararma, 5 = Kararma yok) göre yumru kararma değerlendirmesi belirlenmiştir. Parmak ve cips kalite özellikleri ise çalışmaya ait parsellerden seçilen yumruların dış kabukları soyularak 10'ar adet 2 mm kalınlığında cips, 9mm x 9mm kalınlığında parmak patates kesilerek ya da dilimlenerek fritözde yaklaşık 180 ^{o}C sıcaklıkta bitkisel yağ ile 3 dakika kızartılmış (Palazoglu ve Gökmen, 2008), USDA renk skalası ile gruplandırması yapılmış (Cips rengi: 1 = Cipslik olamaz, 2 = Riskli 3 = Orta, 4 = İyi 5 = Çok iyi; parmak patates kızartma rengi: 000-00-0 = Çok iyi, 1 = İyi, 2 = Orta-İyi, 3 =Orta (maksimum %30), 4 = Düşük (maksimum %10) ve aynı zamanda Kolorimetre (Konica Minolta-CR700) cihazı kullanılarak cips ve parmak patates kızartma rengi için L, a, b değerleri ölçülmüş ve ölçümler her parsel için 10 tekrarlamalı olacak şekilde tamamlanmıştır

İncelenen özelliklere ait veriler SAS istatistik programı kullanılarak analiz edilmiş, ortalamaların karşılaştırılması LSD testine göre yapılmıştır.

3. Bulgular

Farklı potasyum dozlarının uygulanması sonucu saptanan kuru madde (%), özgül ağırlık (g/cm^3), nişasta ve yumru içi kararma skalasına ilişkin değerler Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Farklı potasyum dozlarının patatesin kuru madde, özgül ağırlık, nişasta ve kararma üzerine etkilerine ilişkin ortalama değerler

Uygulama (kg/da K)	Kuru Madde (%)	Özgül Ağırlık (g/cm^3)	Nişasta (%)	Yumru İçi Kararma (1-5 skalası)
K_0	18.70 c	1.072 c	13.31 c	5
K_4	18.74 c	1.072 c	13.31 c	5
K_8	18.70 c	1.073 bc	13.49 bc	5
K_{12}	19.55 a	1.077 a	14.09 a	5
K_{16}	18.99 b	1.074 b	13.58 b	5
K_{20}	18.97 b	1.074 b	13.58 b	5
Ortalama	18.94	1.074	13.56	-
LSD (%5)	0.159	0.001	0.183	-
Tekerrür	1.04	0.85	0.85	-
Uygulama	38.39**	22.13**	22.13**	-
Hata	0.011	0.000	0.014	-
DK (%)	0.557	0.061	0.896	-

*: p <0.05, **: p <0.01

Tablo 1'in incelenmesinden de görüldüğü gibi; potasyum uygulaması incelenen özellikler üzerine istatistiki olarak önemli olmuştur. Artan dozlarda potasyum uygulaması kuru madde, özgül ağırlık ve nişasta oranlarını potasyum uygulaması yapılmayan kontrol uygulamasına göre artırmıştır. Fakat 12 kg/da üzerinde uygulanan 16 ve 20 kg/da potasyum uygulaması miktarının bu üç özelliğinde azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Çalışmada uygulanan potasyum dozlarının yumru içi kararma üzerine etkisi gözlenmemiştir. Patates bünyesinde yaklaşık olarak % 75 ve daha fazla oranda arasında su barındırırken kısım ise kuru maddeden meydana gelmektedir (Arıoğlu, 2014). Mevcut olan kuru maddenin büyük bir kısmı ise nişastadan oluşmaktadır. Dolayısıyla kuru madde ile nişasta arasında doğru bir orantı bulunmaktadır (Er ve Uranbey, 1998). Ayrıca, özgül ağırlık, kuru madde ve nişasta içeriği arasında bir ilişki olduğu bilindiğinden dolayı, dolaylı da olsa kuru madde içeriği hakkında bilgi edinilmesi mümkündür. Özellikle, özgül ağırlık sanayilik olarak yetiştirilen patateslerde önemli bir parametre olup, kuru madde ve nişasta içeriğinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Kumar ve ark., 2007). Bu nedenle bu üç özellik birbirleriyle doğrudan bağlantılı olarak değerlendirilebilmektedir. Çalışmamızda potasyum dozları arttıkça özgül ağırlık, kuru madde ve nişasta miktarı olumlu etkilenmiş ve en yüksek değerler 12 kg/da K uygulamasından elde edilmiştir. Ancak, bu dozun üstünde uygulanan dozların üç özelliği de olumsuz etkilediği Tablo 1.'de görülmektedir. Uygulanan potasyum dozları arttıkça, kuru madde (Pervez ve ark., 2013;Kumar ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2018), özgül ağırlık (Abdelgadır ve ark.,

2003; Al-Moshileh ve ark., 2005; Bansan ve Trehan, 2011) ve nişasta içeriğinin (Sarikhani ve Alıasghzard, 2012) arttığı yapılan çalışmalarda da belirlenmiştir.

Tablo 2. Farklı potasyum dozlarının patatesin parmak patates kalitesi üzerine etkileri yönünden elde edilmiş L,a,b ve USDA skalası verilerine ilişkin ortalama değerler

Uygulama (kg/da K)	L	a	b	USDA renk skalası skoru
K_0	73.17 e	-1.45 b	18.34 e	00
K_4	74.00 d	-2.09 d	19.42 d	00
K_8	75.95 a	-2.11 d	22.12 b	00
K_{12}	75.80 b	-1.79 c	22.02 b	00
K_{16}	74.08 c	-2.19 e	19.84 c	00
K_{20}	72.01 f	0.24 a	24.10 a	0
Ortalama	74.17	-1.56	20.97	-
LSD (%5)	0.069	0.058	0.228	-
Tekerrür	0.38	0.10	1.01	-
Uygulama	4397.90**	2308.94**	792.20**	-
Hata	0.002	0.001	0.022	-
DK (%)	0.061	-2.46	0.72	-

*: p <0.05, **: p <0.01

Tablo 2. ve Tablo 3. incelendiğinde kızartılmış patates kalitesinin belirlenmesi için CIE Lab (renk uzayı temelli bir sistem) sistemiyle belirlenen L, a ve b değerlerinin kullanıldığı görülmektedir. Bu sistemde; "L" değerinde 0-50 arası koyu renk, 51-100 arası açık renk olarak kabul edilirken, "a" değerinde pozitif sayı kırmızı rengi, negatif sayı ise yeşil rengi; "b" değerinde ise pozitif sayı sarı rengi, negatif sayı ise maviyi temsil etmektedir (Hunterlab, 2012). Parmak patates ve cips kalitesi tablolarında yer alan L,a ve b değerleri incelendiğinde uygulanan potasyum dozlarının istatistiki olarak önemli olduğu görülmektedir (Tablo 2. ve Tablo 3.).

Parmak patates kızartma kalitesinin L, a ve b değerleri olarak incelenmesinde a ve b değerine nazaran daha çok L değerinin önemli olduğu ve değerlendirildiği bilinmektedir (Kirkman, 2007). Her iki tabloda da elde edilen L değerine karşılık gelen rengin açık olduğu anlaşılmakla beraber parmak patates kalitesinde 8 kg/da K dozunun, cips kalitesinde ise hem 8 kg/da K hem de 12 kg/da K dozunun diğer dozlara göre daha açık renk verdikleri belirlenmiştir. a değeri üstünden her iki tablo incelendiğinde de değerlerin birbirine yakın oldukları, parmak patateste K 20 dozu hariç diğer dozların negatif oldukları, cips kalitesinde ise de K_4 ve K_{12} dozlarının negatif, diğerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Tablolara b skala değerleri açısından baktığımızda ise cips ve parmak patateste elde edilen değerlerin pozitif olmasından dolayı rengin sarı olduğu anlaşılmaktadır. Uygulanan potasyum dozları K_0 uygulamasına göre parmak patates b değerinde artışa neden olmuş; en sarı renk K_{20} uygulamasından daha sonra ise K_8 ve K_{12} uygulamasından elde edilmiştir. USDA renk skalası skoruna göre ise tüm uygulama dozlarında skorun çok iyi olduğu anlaşılmıştır. Cips kalitesi açısından b değeri üzerine ilgili tabloya baktığımızda ise en sarı renk K_{12} dozundan elde edilmiş olup bu dozun üstünde uygulanan K_{16} ve K_{20} uygulamasının diğer uygulama dozlarına göre sarı rengi azalttığı belirlenmiştir. Renk skalası skoruna göre K_4, K_8 ve K_{12} dozlarında skorun çok iyi olduğu belirlenirken, K_0 ve K_{16} da iyi, K_{20} de ise orta-iyi

olmakla birlikte, cips renginde değişiklik meydana geldiği ve en yüksek dozda uygulanan potasyumun cips kalitesini olumsuz etkilediği belirlenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Farklı potasyum dozlarının patatesin cips kalitesi üzerine etkileri yönünden elde edilmiş L,a,b ve USDA skalası verilerine ilişkin ortalama değerler

Uygulama (kg/da K)	L	a	b	USDA renk skalası skoru
K_0	56.62 c	0.79 d	15.63 c	1
K_4	60.26 b	-0.09 e	16.12 c	00
K_8	66.58 a	1.22 c	19.51 b	00
K_{12}	67.43 a	-1.02 f	20.74 a	00
K_{16}	60.61 b	1.82 b	19.58 b	1
K_{20}	56.56 c	5.42 a	14.45 d	2
Ortalama	61.34	1.35	17.67	-
LSD (%5)	1.266	0.337	0.532	-
Tekerrür	3.51	0.91	2.97	-
Uygulama	126.38**	395.96**	213.40**	-
Hata	0.705	0.050	0.124	-
DK (%)	1.36	16.51	1.99	-

*: p <0.05, **: p <0.01

Kızartması yapılan patateslerde renk tüketici tercihi bakımından önemli bir kalite kriteri olup, kızartılmış patatesin altın sarısı renkte olması tercih edilmektedir. Kızartma renginin koyulaşması anlamına gelen düşük renk değerleri olumsuz ve istenmeyen bir durum olarak belirtilmektedir (Şanlı ve Karadoğan, 2012). Kızartma işlemi sonrası patatesteki renk değişiminin yumrunun sahip olduğu indirgen şeker ile bağlantılı olduğu bilinmektedir (Genet, 1992;Asghari,2015). Yumrunun sahip olduğu nişastanın parçalanmasıyla indirgen şeker, sukroz, früktoz ve glukoz vb. maddeler serbest biçime geçmekte olup, kızartma rengi serbest biçime geçen indirgen şeker miktarına göre değişmektedir (Mirzaei, 2000; Hassanpanah, 2011). Kızartma rengi aslında önemli bir çeşit özelliği olup, yumrunun içerdiği indirgen şeker miktarına göre değişse de, yetiştirme sürecinde yapılan kültürel uygulamalara, yumru olgunluğuna ve hasat sonrası depolama koşullarına göre değişebilmektedir (Burton,1989; Becalski ve ark., 2004; Amrein ve ark., 2008).

Patates yumrularında parmak patates ve cips kalitesi için düşük indirgen şeker içeriği ile birlikte yüksek kuru madde ve nişasta içeriği istenilen bir durumdur (Yıldırım, 2019). Çalışmamızda en yüksek nişasta ve kuru madde içeriğine K12 dozunda ulaşılmıştır. Tablo 2. ve Tablo 3. incelediğinde, parmak patates kalitesinde 8 kg/da K dozunun, cips kalitesinde ise 8 kg/da K ile 12 kg/da K dozunun diğer dozlara göre daha uygun kızartma kalitesi ve görünümü verdiği ortaya koyulmuştur. Çalışmamızda olduğu gibi, optimum dozların altında gerçekleşen potasyum gübrelemesinde nişasta içeriğinin azalmasına bağlı olarak patates kızartma kalitesinde istenmeyen koyu renklerin oluştuğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Moinuddin ve Umar, 2004;Khan ve ark., 2012). Çalışmamızda düşük potasyum dozlarının yanı sıra (K_0 ve K_4) optimum dozun üstünde yapılan uygulamaların da (K_{16} ve K_{20}) kızartma kalitesini olumsuz etkilediği ortaya konmuştur.

4. Sonuçlar

Potasyumun ürün miktarı ve kalitesine verdiği olumlu etkilerden yola çıkarak yapılan bu çalışmada patatesin farklı tüketim alanlarına (yemeklik, cips ve parmak patates) bağlı olarak bitkiye uygulanan farklı dozlarda potasyum elementinin patatesin nişasta, özgül ağırlık ve cips ile parmak patates kızartma kalitelerinin belirlenmesi amaçlanmış olup, uygulanan farklı dozlarda potasyumun yumru kalitesi üzerine etki yaptığı tespit edilmiştir.

Çalışmamızda uygulanan potasyum dozlarının patates yumru kalitesini etkilediği ve uygulanacak uygun potasyum dozunun cips ve parmak patates kızartma kalitesi için 8 kg K/da, kuru madde miktarı, özgül ağırlık ve nişasta miktarı için 12 kg K/da olduğu belirlenmiştir. Yüksek (K_{16}-K_{20}) ya da düşük dozlarda (K_0-K_4) uygulanan potasyumun parmak patates ve cips kızartma kalitesini olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, 8-12kg/da potasyum gübrelemesinin istenilen yumru kalitesine ulaşılması için gerekli olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmaya TGT 2020/4 numaralı LÜTEP projesi ile finansal destek sağlayan Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Al-Moshileh, A. M., Errebhi, M. A., and Motawei, M. I. (2005). Effect of various potassium and nitrogen rates and splitting methods on potato under sandy soil and arid environmental conditions. Emirates Journal of Food and Agriculture, 1-9.
- Amrein, S.S., Nekopour, H., Kebarfard, F. and Parsapour, M.M. (2008). Effect of Potato Varieties on the Amount of Acrylamide Processing in the Potato Chips. Journal of Nutrition & Food Sciences, 3, 65-72.
- Arıoğlu, H. H. (2014). Nişasta ve Şeker Bitkileri Ders Kitabı, Çukurova Üniversitesi, Adana, s. 15-35.
- Asghari, M. T. (2015). Farm yard manure application of potato (Solanum tuberosum var. agria) with tree level of nitrogen fertilizer. International Journal of Farming and Allied Sciences 4(6), 536-540.
- Bansal, S. K. and Trehan, S. P. (2011). Effect of potassium on yield and processing quality attributes of potato. Karnataka Journal of AgriculturalSciences, 24(1), 48-54.
- Becalski, A., Lau, A. and Lewis, D. (2004). Acrylamide in French-Fries: Influence of Free Amino Acids and Sugars. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 3801-3806. 58, 3-14.
- Burton, W.G. 1981. Challenge for Stress Physiology in Potato. American Journal of Potato Resarch.
- Çalışkan, M. E. (1997). Turfanda patates yetiştiriciliğinde tohumluk yumru iriliği, yumru kesimi ve dikim sıklığının bitki gelişimi, verim ve ürünün ekonomik değeri

üzerine etkileri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, s. 7-21.

- Çalışkan, M. E., Onaran, H. and Arıoğlu, H. (2010). Overview of the Turkish potato sector: challenges, achievements and expectations, Potato Research 53(4), 255-266.
- Ekin, Z., Demir, S., Oğuz, F. ve Yıldırım, B. (2013). Farklı potasyum dozlarında arbusküler mikorhizal fungus (AMF) uygulamalarının patates (Solanum tuberosum L.)'in yumru verimi ve yumru iriliği dağılımı üzerine etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 23(2), 154-163.
- Er. C, ve Uranbey S. (1998). Nişasta Şeker Bitkileri. A.Ü. Ziraat Fak. Yay. Yayın No:1504, Ders Kitabı: 458, Ankara.
- Genet, R. A. (1992). Potatoes-the quest for processing quality. Proceedings Agronomy Society of New Zealand 22, 3-7.
- Haase, Norbert U. (2003). Estimation of dry matter and starch concentration in potatoes by determination of under-water weight and near infrared spectroscopy. Potato research 46 (3) 117-127.
- Hasanuzzaman, M., Bhuyan, M. H. M. B., Nahar, K., Hossain, M., Mahmud, J., Hossen, M. and Fujita, M. (2018). Potassium: A vital regulator of plant responses and tolerance to abiotic stresses. Agronomy, 8(3), 31.
- Hassanpanah, D., Hassanabadi, H. and Chakherchaman, S.H.A. (2011). Evaluation of Cooking Qualty Acharacteristics of Advenced Clones and Potato Cultivars. American Journal of Food Technology 6(1), 72-79.
- Hunterlab, (2012). Measuring Color Using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L *a *b, Application Note (AN 1005.00), Reston, USA.
- Kacar, B. ve Katkat, V. (2012). Temel bitki besleme, Nobel Akademik Yayıncılık, s. 1-678.
- Khan, M. Z., Akhtar, M. E., Mahmood-ul-Hassan, M., Mahmood, M. M. and Safdar, M. N. 2012. Potato tuber yield and quality as affected by rates and sources of potassium Fertilizer. Journal of Plant Nutrition 35(5), 664-677.
- Kirkman, M.A. (2007). Potato Biology and Biotechnology Advances and Perspectives, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Kumar, P., Pandey, S. K., Singh, B. P., Singh, S. V. and Kumar, D. (2007). Influence of source and time of potassium application on potato growth, yield, economics and crisp quality. Potato Research, 50(1), 1-13.
- Kumar, V., Malik, A., Sharma, S. and Rai, D.V. (2017). Effect of nitrogen and potassium on the growth, yield and quality of Potato crop (Solanum tuberosum L.). International Journal of Scientific&Engineering Research, Volume 8, Issue 7, ISSN 2229-5518.
- Mengel, K., Kirkby, E. A., Kosegarten, H. and Appel, T. (2001). Principles of plant nutrition 5th edition. Dordrecht. The Netherlands: Kluwer Academics.
- Mirzaei, H. O. (2000). Study some of physicochemical, type and oil absorption of produced French fries from three potato variety of Golestan province during production and storage period, PhD Thesis, Islamic Azad University, Tehran, Iran, s. 3-12.
- Moinuddin and Umar, S. (2004). Influence of combined application of potassium and sulfur on yield, quality, and storage behavior of potato. Communications in Soil Science and Plant Analysis 35(7-8), 1047-1060.

- Palazoğlu, T. K. and Gökmen, V. (2008). Reduction of acrylamide level in French fries by employing a temperature program during frying, Journal of Agricultural and Food Chemistry 56(15), 6162-6166.
- Pervez, M. A., Ayyub, C. M., Shaheen, M. R. and Noor, M. A. (2013). Determination of physiomorphological characteristics of potato crop regulated by potassium management. Pakistan Journal of Agricultural Sciences, 50(4), 611-615.
- Sarikhani, M. R. and Aliasgharzad, N. (2012). Comparative effects of two arbuscular mycorrhizal fungi and K fertilizer on tuber starch and potassium uptake by potato (Solanum Tuberosum L.). International Journal of Agriculture,2 (3), 125-134.
- Şanli, A. ve Karadoğan, T. (2012). Isparta ekolojik koşullarında farklı olgunlaşma grubuna giren bazı patates (Solanum tuberosum L.) çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16(1), 33-41.
- Tester, M. and M. R. Blatt. (1989). Direct measurement of K channels in tylakoid membrans by incorporation of vesicles into planar lipid bilayers. Plant Physiol. 91: 249 – 252.
- TÜİK 2021, https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr, (Erişim tarihi: 28.04.2021)
- Woolfe, J. A. (1987). The Potato in The Human Diet, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Yıldırım, M. (2019). Hayvan gübresi ve kimyasal gübre uygulamalarının patateste (Solanum tuberosum L.) bitki gelişimi verim ve kalite üzerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, s.1-4.
- Zhang, W., Liu, X., Wang, Q., Zhang, H., Li, M., Song, B. and Zhao, Z. (2018). Effects of potassium fertilization on potato starch physicochemical properties. International journal of biological macromolecules, 117, 467-472.

Farklı Somatik Hücrelerle Kültüre Edilerek İn Vitro Koşullar Altında Üretilen Sığır Embriyolarının Dondurulması

Şeyma Aydemir[1], Fatin Cedden[2]
[1]Hitit Üniversitesi, Alaca Avni Çelik Meslek Yüksekokulu, Veterinerlik Bölümü, Laborant ve Veteriner Sağlık Programı, Çorum, Türkiye
[2]Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü, Ankara, Türkiye
seymaaydemir@hitit.edu.tr

Özet: Bu çalışmada amaç, in vitro koşullarında yüksek kriyotoleransa sahip embriyoların üretilmesi suretiyle dondurulabilir embriyo üretimi olanaklarını araştırmaktır. Çalışmada mezbahada kesilen sığırların ovaryumları kullanılmıştır. Aspirasyon yöntemi ile elde edilen oositler (1632 adet) TCM-199 da 24 saat süreyle %5 CO2, %5 O2, %90 N2 gaz atmosferinde 38,5 °C de in vitro olarak mature edilmiştir. Bu amaçla sırasıyla 4 grup oluşturulmuştur. Her bir In Vitro Maturasyon ortamında mature edilen Kümülüs Oosit Kompleksler rastgele bir biçimde 4 farklı In Vitro Fertilizasyon ortamının içine konularak rastgele blok tasarımı oluşturulmuştur. Olgun oositler 24 saat süreyle fertilize edilmiştir. Fertilizasyon sonrası 48. saatte cleavage % 67,05 (865/1290) saptanmıştır. Embriyolar 7 gün süreyle %5 CO2, %5 O2, %90 N2 gaz karışımında blastosist (% 34,91; 302/865) aşamasına kadar inkübe edilmiştir. Zigot ve embriyolar taşıma ortamından (TCM199) 500 µL vitrifikasyon solüsyon 1'in (VS1) (5 M etilen glikol içeren taşıma ortamı) içine aktarılıp 3 dk sonra VS2'nin (7 M etilen glikol, %18 fikol 70 ve 0.5 M galaktoz içeren taşıma ortamı) içine aktarılarak payete doldurma zamanı dahil 45 sn'lik süre boyunca bu ortamda tutulmuştur. Erken blastosist-blastosist aşamasına ulaşan 302 adet embriyodan 254 tanesi vitrifikasyon solüsyonunda maruz bırakılarak dondurulduldular. Zigot ve embriyolar dondurma payetine yüklendikten sonra sıvı nitrojen içine daldırılıp dondurulmuştur. Çalışmada istatistiki analizde ki-kare testi kullanılmıştır. Çözdürme sonrası, genişlemiş blastosist-zonadan çıkma safhasında en iyi gelişim %52,2 (35/67) ile Grup 1 (Ovidukt hücresi) de saptanırken, bunu %45,3 (29/64) ile Grup 2 (Granüloza hücresi), %22,2 (14/63) ile Grup 3 (Kümülüs hücresi) ve %5 (3/60) ile Grup 4 (Hücresiz) takip etmiştir. Grup 1 ve 2 arasında istatiksel bir fark bulunmamıştır. Grup 1 ile Grup 3 arasındaki istatistiksel fark $P<0,01$, Grup 1 ile Grup 4 arasında ise $P<0,001$ düzeyinde anlamlı bulundu. Ovidukt hücreleri ile ko-kültüre tabi tutulan ve dondurulup çözdürülen zigotlarda maturasyon, fertilizasyon, blastosist oluşum oranı ve blastosistlerin diğer özellikleri iyileşmiştir.
Anahtar Kelimeler: Embriyo, Vitrifikasyon, Sığır, Somatik hücre

1. Giriş

Embriyoların dondurularak korunması çalışmaları günümüzde, biyoteknolojik alanlarda oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Dünya'da olduğu gibi Türkiye'de de hayvan embriyolarının üretimi ve geliştirilmeleri in vitro koşullarda yapılmaktadır. İn vitro koşullarda yumurta hücresinin döllenmesi ve geliştirilmesi sonrasında üretilen embriyoların derin dondurulması ve taşıyıcılara nakli çalışmaları büyükbaş hayvan yetiştiriciliğinde kullanılan üreme teknolojilerinden birisidir. Embriyo üretim yöntemi nesli tükenmekte olan türlerin korunmasında ve bu ırkların genlerinin saklanmasında da etkili bir yöntemdir.

Embriyo üretimi yanında embriyo dondurma teknolojisinin kullanılması, başta biyo-mühendislik alanı olmak üzere ülkedeki mevcut hayvancılığın geliştirilmesinde önemli katkılar sağlayabilmektedir (Han, 2003) (Ishigame, 2004).

Dünyada hayvansal ürünlere olan taleplerin artması sonucunda yeni teknolojlerin zootekni biliminde kullanılması kaçınılmaz olmaktadır. Son yıllarda transgenik canlı elde etme ve klonlama teknolojileri ile hayvan üretimi çalışmaları; dondurma yöntemlerinin kullanımı, biyoteknolojik ve fizyolojik çalışmalarda giderek önem kazanmaktadır (Charreau, 1996) (Joan, 2010).

Sperma dondurma çalışmalarında gliserolün etkinliğinin bulunması embriyoların dondurularak korunmaları üzerindeki araştırmalar için yeni ufuklar açmıştır. Uzun süreli fare embriyolarının saklanmasında vitrifikasyon tekniği dünya genelinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Pfaff, 2000) (Bağış, 2005).

Memeli embriyolarının dondurularak korunması çalışmaları geçmiş yıllarda başlanmıştır (Whittingham, 972). Memeli embriyolarının dondurularak muhafaza edilmesindeki başarılı ilk uygulama farelerde gerçekleşmiştir. Fakat bu çalışmada embriyolar -79 ^{0}C'de 30 dk'dan uzun bir süre tutulmuş ve dondurmanın embriyo canlılıklarını azalttığı gözlenmiştir. Embriyoların vitrifikasyonla soğutularak korunmasında diğer tekniklere göre daha iyi neticeler alınmıştır. Bu teknolojinin uygulanması birçok çalışmada yol gösterici olmuştur. Fareler üzerinde yapılan bu araştırmalar ile kriyo-teknikler üzerinde ilerlemeler sağlanması birçok araştırmanın da önünü açmıştır (Tsang, 2010).

Biyoteknolojik yöntemlerle dişi ve erkek gametlerinden maksimum ölçüde faydalanarak döl veriminin artırılması sağlanabildiği gibi embriyonun dondurulması ya da vitrifikasyonu ile yerli gen kaynaklarının saklanması ve soyu tükenmekte olan ırkların korunması da başarılabilmektedir. Memelilerde embriyonun kriyoprezervasyonu, üremenin denetimi için kullanılan yardımcı üreme tekniklerinin en önemli parçasıdır (Massip, 2001).

Yapay üreme teknolojilerinin gerekli parçası olan embriyo kriyoprezervasyonu, in vitro embriyo üretimiyle üretilmiş embriyoların depolanmasına izin vererek ülkeler arası embriyo alışverişine de olanak sağlamaktadır. İn vitro koşullarında üretilen embriyoların dondurma yeteneğini iyileştirmek için iki farklı yaklaşım mevcuttur. İlk olarak üretilen embriyolarının kalitesini iyileştirmek ve diğeri ise dondurma metodunu iyileştirmektir (Mucci, 2006).

Donmuş in vitro embriyoları ile elde edilen gebelik oranı taze in vitro embriyoları ile elde edilen sonuçlardan önemli derecede azdır. Bu nedenle günümüzdeki IVP'nin yaygınlaşmasını kısıtlayan en önemli faktör dondurma işleminin olduğu belirlenmiştir (Thibier, 2005).

Kültür koşullarını iyileştirmek amacıyla uygulanan çeşitli teknikler arasında ovidukt epitel hücreleri, uterus fibroblastları, kümülüs hücreleri ve trofoblastik keseleri gibi somatik hücreler ile ko-kültür sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Hosseini, 2008). Ko-Kültür, potansiyel olarak in vivo çevresini taklit eden basit bir modeldir (Orsi, 2007). Oositler ile somatik hücreler beraber ko-kültür edildiğinde genellikle yüksek gelişim oranı ve iyi kaliteli blastosist elde edilir. Bu blastosistler in vitroda üretilen embriyolarla karşılaştırıldığında soğuğa daha dayanıklı (kriyotolerans) ve daha yüksek gebelik oranlarına sahip oldukları belirlenmiştir (Feugang, 2009). Yardımcı veya besleyici somatik hücreler tarafından kültür ortamına çeşitli büyüme faktörlerinin eklendiği

kanıtlanmıştır. Bu hücreler büyüme faktörleri eklemekle kalmayıp ayrıca kültür ortamından toksik maddeleri uzaklaştırarak morfolojik yönden sağlıklı embriyo gelişimini olumlu yönde de etkilemektedir (Parikh, 2006).

Oosit ve zigotlar üzerine somatik hücrelerin etkisi çeşitli faktörler tarafından etkilenmektedir. Somatik hücrelerin kültür metodu, kültür ortamı, somatik hücrenin türü ve somatik hücrenin eklendiği aşama (IVP aşaması) ko-kültür sonuçlarını etkileyen en önemli faktörlerdendir. Tek katman (monolayer) ovidukt hücreleri üzerine %10 FCS (Sığır cenin serumu) ile tamamlanmış M199 ortamda kültür edilen tek-hücreli zigotun tek katman olmayan süspansiyon ortamındaki zigottan daha iyi geliştiğini göstermiştir. M199+FCS ve Hams-F10+FCS ortamlarıyla tek katman ovidukt hücreleri üzerine ko-kültür edilen koyun zigotlarının gelişimi araştırıldığında, M199+FCS en yüksek düzeyde etkili olduğu görülmüştür (Rexroad, 1988).

Somatik hücre kaynağı ve tedavisi (örneğin kriyoprezervasyon, hormona maruz kalma, perifusion gibi), temel ortamın kompozisyonu, kültür metodu, serumun varlığı, mikro damlacık/açık kültür, gaz/oksijen yoğunluğu, sıcaklık, somatik hücre substratı ve ortama dahil edilmiş tamamlayıcılar (glütasyon, glisin, alanin, hemoglobin) gibi çeşitli parametrelerin etkileşimiyle ko-kültürün başarısını değiştirmektedir (Orsi, 2007).

Bu çalışmada amaç, in vitro koşullarında yüksek kriyotoleransa sahip embriyoların üretilmesi suretiyle dondurulabilir embriyo üretimi olanaklarını araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

Araştırmanın materyali oostilerin sağlandığı sığır ovaryumları hayvanların ırk, yaş, ağırlık ve üreme özelliği dikkate alınmaksızın Çubuk mezbahasında kesilen ineklerden toplanmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ve ortamlar Sigma firmasından temin edilmiştir.

Bu çalışmada farklı somatik hücreler ile ko-kültür edilen ve in vitro yöntemle üretilen sığır embriyolarını vitrifikasyonla dondurma işlemi yapılmıştır. Mezbahadan temin edilen ovaryumlardan dilimleme yöntemiyle oositler toplanıp değerlendirildikten sonra 5 farklı ortamda, her birisi de 4 farklı somatik hücrelerle beraber; somatik hücre içermeyen (HS), Granüloza hücreleri (GH), Kümülüs hücreleri (KH) ve ovidukt hücreleri (OH) kültür edilmiştir. Bu aşamada IVM, IVF ve IVC sonuçları değerlendirilerek en iyi ko-kültür sistemi belirlenip vitrifikasyonda kullanılmıştır.

2.1.Oosit toplama

Ovaryumlardan elde edilen oositlerin ve üretilen embriyoların kalitesi ve miktarını belirlemek amacıyla sığır ovaryumları mezbahadan toplanmıştır. Kesimden hemen sonra ovaryumlar normal salin (NS) ile iyice yıkanıp, kan ve atıklardan temizlendikten sonra 500 ml taşıma ortamını içeren kapların içine konulmuştur. Ovaryumlar termos ile A.Ü. Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü'ndeki fizyoloji ve üreme biyolojisi laboratuvarına aktarılmıştır. Ovaryumlar taşıma ortamı ile yıkandıktan sonra %70 etanol ile temizlenip doğrama tekniği (Soto, 2003) kullanılmıştır. Bu yöntemde steril cerrahi bıçağı ile ovaryumun yüzeyine narin kesikler açıldıktan hemen sonra ovaryumlar toplama ortamında çalkalanarak hafif vuruşlarla Kümülüs Oosit Kompleks (KOK)'ler 200 ml'lik beherin içine serbest bıraktırılmıştır. Daha sonra KOK'ler 3-4 kere toplama ortamında

yıkandıktan sonra ayrılmıştır.

2.2.İn vitro maturasyon

Oositler kümülüs-korona kompleksleri değerlendirildikten sonra grup halinde 20 uygun KOK mineral yağ altında 100µl TCM-199 temeline dayanan maturasyon ortamında 38,5 °C'de %5 O_2, %5 CO_2'li nemli atmosferli havada 24 saat kültür edilerek mature edilmiştir (Gardner, 2004) (Romaguera, 2010). Maturasyon ortamı olarak 4 farklı ortam her birisi de somatik hücre içermeyen (HS) ve 3 farklı somatik hücrelerle beraber (GH, KH, OH) kültür edilmişlerdir. Bu aşamada, 7 gün önceden 3 farklı somatik hücreler ayrı ayrı olarak her bir ortamda kültür edilmiştir.

2.3. İn vitro fertilizasyon

IVF için dondurulmuş semen kullanıldığından dolayı sperm seçme, kesintili perkol yoğunluğuyla yapılmıştır (Paramio, 2010). Kısaca, iki tabaka halinde hazırlanan Perkolün (% 90 ve % 45) üzerine 500 µl çözülmüş sperma boşaltılıp oda sıcaklığında 10 dk boyunca 120 x g'de santrifüj edilmiştir (Wolf, 2008). Tüpün altında oluşmuş olan sperm pelleti, yüzen kısımdan ayrıldıktan sonra SP-TALP(Sperm) eklenerek 5 ml hacme tamamlanmıştır. Tekrar 10 dk 50 x g'de santrifüj edilip, üst kısmın tamamen atılmasından sonra dipteki pellet ayrılıp sperm yoğunluğu belirlenip her ml IVF ortamı yaklaşık olarak $1x10^6$ sperm içerebilecek şekilde IVF ortamıyla sulandırılmıştır (Rosenkrans, 1993). 10-20 olgun oositler IVF ortamında 3 kere yıkanıp, sperm içeren 200 µl fertilizasyon ortamında mineral yağ altında, 38.5 ºC sıcaklıkta, % 5 O_2, %5 CO_2'li ortamda 18 saat inkübe edilmiştir (Bavister, 1992) (Galli, 2005). Fertilizasyon belirtisi olarak ilk bölünme kullanılmıştır. Fertilizasyondan sonrasındaki varsayımsal zigotlar 2 dk süresince H-SOF ortamında vorteks edilerek kümülüs hücrelerinden ayrılmıştır. KOK hücreleri ayrılmış olan oositler incelenip kendine ait IVC ortamında üç kere yıkanıp morula-blastosist aşamasına erişince 10 varsayımsal zigot 50 µl IVC ortamında 38,5 °C'de %5 O_2, %5 CO_2'li nemli atmosferli havada inkübe edilmiştir. Tohumlamadan 48 saat sonra her kültür ortamına % 10 fötal buzağı serumu eklenmiştir (Pereira, 2005) (Romaguera, 2010). Bu aşamada, 7 gün önceden 3 farklı somatik hücreler ayrı ayrı olarak her bir ortamda kültür edilmiştir. Kültür sonrası 7.gün iyi kaliteli morula safhasındaki embriyolar değerlendirmede kullanılmıştır. Araştırmanın bundan sonrasında blastosist aşamasındaki embriyolar toplanıp payetlere aktarılmıştır.

2.4. Ovidukt epitelyal hücre ayırımı

Mezbahadan toplanan oviduktlar laboratuvara taşındıktan sonra iyice yıkanıp %70 alkol ile temizlenip çevresindeki dokulardan arındırılmıştır. Hazırlanan oviduktlar steril lam aracılığıyla isthmustan infundibuluma doğru hafif bir şekilde sürtülerek ovidukt epitelyal hücreleri toplanmıştır (Rexroad, 1988). Toplanan epitelyal hücreleri 10 ml 38ºC sıcaklıklı kültür ortamı içeren cam beherin içine konulmuştur. Daha sonra 38ºC sıcaklıkta olan 10 ml trypsin-EDTA(Etilendiamin tetra asetik asit) eklenip karıştırılarak 30-40 dk boyunca 38ºC'de inkübe edilmiştir. Beher dibinde doku parçalarının çökmesini sağlamak amacıyla 2-3 dk bekletildikten sonra steril pipet aracılığıyla tek hücreleri içeren süpernatant toplanıp 50 ml'lik santrifüj tüpünün içine 0.5-1.0 mm deliğe sahip filtreden geçirilerek kan pıhtısı ve doku parçaları ayrılmıştır. Hücreler 250 g'de 5 dk santrifüje edilerek toplanıp tekrar 2 ml ortamda süspanse edilmiştir. Süspanse

edilen hücreler 4 ml %50 perkol'un üzerine yerleştirildikten sonra 20 dk 250 g'de santrifüje edilerek epitelyal hücre yığınları, eritrositler ve lökositler ovidukt epitelyal hücrelerinden ayrılmıştır. Son santrifüj işlemi de 250 g'de 5 dk boyunca yapıldıktan sonra pellet tekrar süspanse hale getirilmiştir (Freshney, 2002). Ayırma işlemi bittikten hemen sonra hücre yoğunluğu hemositometre ile belirlendikten sonra kültür edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Ovidukt epitelyal hücresinin toplama metodu

2.5. Granüloza hücrelerin ayırımı

Ovaryum dilimleme yöntemi ile KOK toplanması esnasında toplama kabının yüzey kısmı 5 dk bekletildikten sonra santrifüj tüpüne aktarılıp 250 g'de 5 dk süreyle santrifüj edilerek ayrılmıştır. Elde edilen pellet 38 ºC'de % 0.2 hyaluronidase içeren 5 ml ortama eklenerek süspanse edilip, 20-30 dk boyunca 38 ºC'de inkübe edilmiştir. Daha sonra hücreler 250 g'de santrifüj edilerek toplanıp tekrar 2 ml ortamda süspanse edilip, 4 ml %50 perkol'un üzerine yerleştirilip 20 dk 250 g'de santrifüj edilerek granüloza hücreleri ayrılmıştır. Son santrifüj işlemi 250 g'de 5 dk boyunca yapılıp, pellete tekrar ortam eklenerek ayırma işlemi tamamlanmıştır (Wen, 2010). Ayırma işlemi bittikten sonra hemositometre ile hücre yoğunluğu belirlenip hücre kültür ortamında hücre yoğunluğu $4x10^4$ hücre/cm^2 olacak şekilde sulandırıldıktan sonra kültür edilmiştir.

2.6. Kümülüs hücrelerin ayırımı

Kümülüs hücreleriyle sarılan oositler 500 µg/ml hyaluronidase içeren 5 ml 38 ºC'li ortama aktarılıp 2-5 dk beklettirildikten sonra vorteks edilmiştir. Oositler ortamdan ayrıldıktan sonra kümülüs hücrelerini içeren ortam iki kere 5 dk boyunca 250 g'de santrifüj edilerek yıkanmıştır (Totey, 1993). Elde edilen pellet tekrar süspanse hale getirildikten sonra hemositometre aracılığıyla hücre yoğunluğu belirlenmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra tek katman kümülüs hücre elde etmek amacıyla kültür edilmiştir.

2.7. Somatik hücrelerin kültür etme yöntemleri

Dokudan ayrıldıktan sonra hücreler kültür flaskın içine en az $4x10^4$ hücre/cm^2 aktarımıyla primer hücre kültür işlemi gerçekleştirilmiştir. Kültür ortamına aktarılan hücreler 38.5 ºC sıcaklıkta, % 5 O_2, %5 CO_2'li nemli atmosferde inkübe edilmiştir. Kültür ortamının yenileme işlemi ilk 24 saat içinde yapılmıştır. Ancak daha sonraki ortam değiştirme işlemi ortamın rengine ve hücrelerin durumuna bağlı olarak yapılmıştır. Hücre pasajlama işlemi, hücrelerin yoğunluğu %80-%90'a eriştiği zaman yapılmıştır. Hücre tek tabakası DPBS ile yıkandıktan sonra hücre tek tabakasını örtecek kadar trypsin-EDTA (L0940, Biowest) eklenip 38 ºC'de hücrelerin flask

tabanından serbestleştiği zamana kadar inkübe edilmiştir. Sonraki aşamada uygun miktarda yeni ortam eklenerek iyice karıştırıldıktan sonra uygun hücre yoğunluğuna (4 x 10^4 hücre/cm^2) pasaj edilmiştir (Freshney, 2002).

3. Bulgular

Çalışmada her bir gruba ait elde edilen sonuçların istatistiksel analizinde ki-kare (%) testi kullanıldı. Aspirasyon yöntemi ile 1632 adet oosit elde edilmesine karşın 1290 adet oosit in vitro kültürde kullanılmıştır (%79,04). Fertilize edilen oositlerin 48. saatte 865 adedi bölünme gösterirken, bu oran %67,05 olarak saptandı (865/1290). Bölünme gösteren embriyoların 7 günlük kültür sonunda erken blastosist-blastosiste ulaşma oranı %34,91 (302/865) bulundu. Erken blastosist-blastosist aşamasındaki 254 adet embriyo 4 gruba ayrılarak donduruldu ve çözdürme sonrası, genişlemiş ve zonasından ayrılan embriyoların gelişimleri 48 saat süreyle gözlemlendi (Tablo 1).

Tablo 6. Farklı somatik hücrelerde üretilerek vitrifiye edilen genişlemiş ve zonasından ayrılan embriyoların çözdürme sonrası gelişimleri.

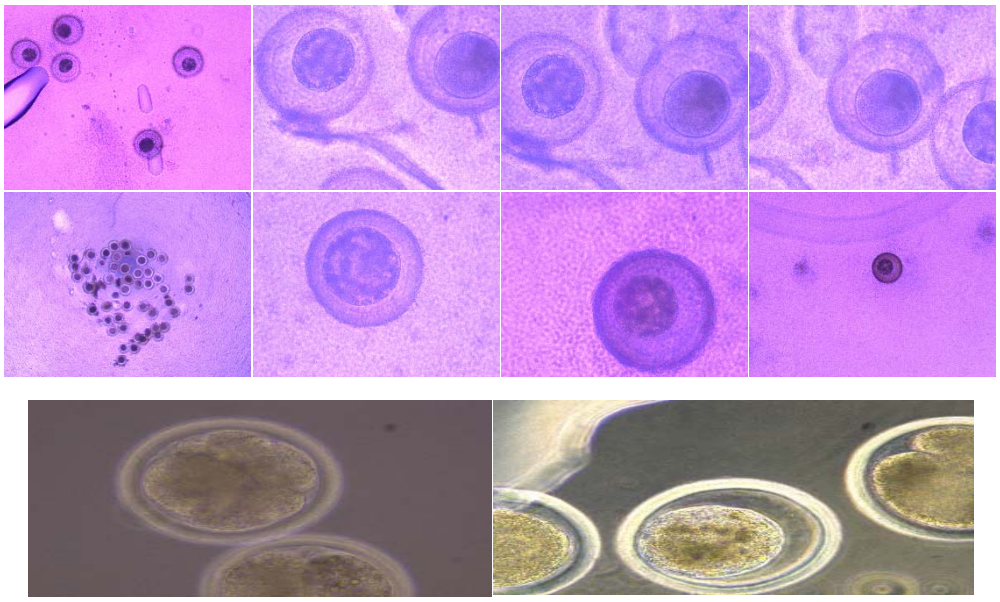
Gruplar	Dondurulan Embriyo Sayısı	Çözdürme Sonrası Gelişim (48 saat)
Grup 1(Ovidukt hücresi)	67	35 (%52,2)^{c}*
Grup 2(Granüloza hücresi)	64	29 (%45,3)^{c}
Grup 3 (Kümülüs hücresi)	63	14 (%22,2)^{b}
Grup 4 (Hücresiz)	60	3 (%5,0)^{a*}

^{a} , ^{b} , ^{c} Aynı sütunda ortak harf taşımayan değerler arasındaki fark önemlidir (P<0,01).
*:P<0,001

Oositlerde in vitro fertilizasyon sonrası bölünme oranı %67,05, erken blastosist-blastosiste ulaşma oranı ise %34,91 saptanmıştır. Bulunan bu blastosiste ulaşma oranları dünyadaki diğer sonuçlarla hemen hemen aynıdır (Enright, 2000). Vitrifikasyon yöntemi ile dondurulan embriyoların çözdürme sonrası 48. saatteki gelişim oranlarında en iyi sonuç %52,2 ile Grup 1 de saptanırken, bunu %45,3 ile Grup 2 takip etmiştir. Grup 3 ise %22,2 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler (Lim, 2008) bulduğu sonuçlarla paralel seyir izlemektedir. Ancak her ne kadar çözdürme sonrası embriyo gelişimi %52,2 bulunsa da bu oran in vivo elde edilen dondurulup eritilmiş embriyoların gelişim oranlarına göre daha düşüktür ve bu da beklenen bir sonuçtur (Ohboshi, 1997) (Sommerfeld, 1999). Çözdürme sonrası en kötü gelişim ise %5 ile Grup 4'te saptanmıştır. Grup 4 için bu değer, istatistiksel olarak, Grup 1 ile karşılaştırıldığında P<0,001 düzeyinde önemli bulunmuştur. Embriyoların dondurulması ve eritilmesi sırasında da embriyolarda kısmen ya da tamamen dejenerasyonlar meydana gelmektedir. Ancak birçok memeli türünde in vitro olarak üretilen embriyolar blastosist aşamasına ulaşmasına rağmen, elde edilen embriyolar kalite ve sayı açısından yeterli değildir (Bavister, 2000). Kriyoprezervasyon çalışmalarında çok çeşitli ve değişik konsantrasyonlarda ve sıklıkla birbiriyle kombinasyonlu olarak kriyoprotektanlar kullanılmaktadır (Lim, 2008). Embriyo dondurma çalışmalarında, geniş ölçüde tanımlanmamış proteinleri içeren BSA ve

serum gibi maddeler dondurma solüsyonlarına eklenmektedir (Ali, 1993) (Cho, 2002) (Lim, 2008).

Farklı somatik hücreler ile kültüre edilerek in vitro ortamda üretilen sığır embriyoları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Embriyo görüntüleri

4. Sonuçlar

Blastosist oluşumu ve embriyo canlılığını iyileştirme amacıyla çeşitli ortamlar ve ko-kültür sistemleri kullanılmaktadır. Kimileri tanımlanmış ortamları iyileştirerek blastosist oluşum oranını yükseltmek için çaba gösterirken kimileri farklı somatik hücreler ile beraber ko-kültür edilmenin sonucunda embriyo üretimini iyileştirmiştir. Ancak bazı araştırmacıların bildirişlerine uygun olarak bazı hücre hatlarının embriyo gelişimi için yararlı olmadığı sonucuna varılmıştır. Halbuki ko-kültür esnasında temel sorun, hem hücre büyümesini hem de embriyo gelişimi sağlayan karmaşık ortamın bulunmasıdır (Leppens, 1996). Zira somatik hücrelerin sağlığı ve gelişimi, birlikte kültür edilen oosit, zigot veya embriyoların gelişim yeteneği ve hatta hayatta kalmalarını belirleyebilmektedir. Bu yüzden ortam hem somatik hücre hem de oosit veya zigot için uygun olmalıdır. Bu nedenle ortam yetersizliğinden dolayı somatik hücreler ile birlikte ko-kültür etme zaman zaman olumsuz sonuçlara yol açabileceği bilinmektedir.

Ko-kültür sisteminde kullanılan somatik hücre açısından blastosist oluşumu ovidukt hücresinde en çok olurken hücre içermeyen ortamlarda en az olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda somatik hücreler ile beraber ko-kültür edilen zigotlarda belirlenen blastosist oluşumu sonuçları, Yadav (1998) 'la ve Jamil (2001) elde ettiği sonuçlarla uyum içindedir. Manda zigot gelişimi üzerine homolog ve heterolog ovidukt hücrelerinin etkisini inceleyen (Yadav, 1998) göre keçi ve manda ovidukt hücresi kullanıldığında hem keçi ovidukt hücresi hem de manda ovidukt hücresi manda zigot kültüründe bölünme, morula, blastosist ve embriyo blokesinin ortadan kaldırması üzerine önemli etkiye sahip olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca, (Jamil, 2001)'ne göre manda

embriyolarında erken embriyo gelişimi bakımından manda ovidukt epitelyal hücreleri ile kültür edilen zigotlar, hücre içermeyen ortamdan daha etkili olduğunu kanıtlamıştır.

Taşıma ortamı ve sıcaklığın morula ve blastosist oluşumunu etkilediği sonucu Wang, (2011) bildirişleri ile örtüşmektedir. Onların raporuna göre blastosist oluşum oranı taşıma sıcaklığı ile etkilenmemektedir, ancak yedi günlük somatik hücre nükleer transfer embriyolarında toplam hücre sayısı bakımından 15 °C sıcaklıkta depolanan ovaryumlardan elde edilen blastosistlerde diğer sıcaklıklara göre (25 °C ve 35 °C) daha çok hücreye sahip oldukları tespit edilmiştir. Ovaryum aktarma koşullarının erken embriyo gelişim yeteneği üzerinde etkili olduğu görülebilmektedir (Guignot, 1999). Ancak in vitro koşullarında üretilen embriyoların kalitesi taşıma ortamı ve sıcaklığından etkilenmemektedir. Oosit maturasyonu üzere folikül sıvısı ortamında granüloza hücresi ile beraber kültür edilen KOK'lerin en çok C kategorisinde yerleşmesi, Leibfried, (1980) elde ettiği sonuçla uyum içinde olmuştur. Folikül sıvısı ile gerçekleştirdikleri araştırmada granüloza tek katmanı üzerine kültür edilen domuz oositlerinde germinal vezikül break down önlenmiştir. Ancak folikül sıvısı veya granüloza hücreler ile temas etmeden kültür edilen oositlerde germinal vezikül break down gerçekleşerek mayoz yeniden başlamıştır. Sato, (1977)'ne göre granüloza hücrelerinin yüzeyindeki faktörler mayozun durmasına neden olmaktadır. Ancak daha sonra belirlendiği gibi haypoxanthine veya ondan kaynaklanan maddeler granüloza hücrelerinden gap bağlantılar vasıtasıyla oositin içine geçerek mayozun durmasına neden olduğu kanıtlanmıştır (Leppens, 1996).

Uzman ve deneyimli bir ekip, yüksek teknolojiye sahip manüplasyon olanağı, hepsinden önemlisi laboratuvarın tüm parametre ve ortamlarının kalite kontrol stratejileri ile stabilizasyonun sağlanabilmesi embriyo gelişiminde ve gebelik oranlarında başarı şansını sürekli arttırır. Bunların sağlanamadığı ortamlarda ise düşük kalitede embriyo eldesi ve başarısız tedavi sonuçları ortaya çıkmaktadır.

Bu araştırmadan elde edilen sonuçlara göre embriyoları dondurmada en başarılı yöntem olarak ovidukt hücrelerde ko kültür edilen yöntem önerilebilinir.

Teşekkür

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından BAP (Proje No: 13B4347004) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Ankara Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Ali, J., Shelton, J.N., (1993). Design of vitrification solutions for the cryopreservation of embryos. Journal of Reproduction and Fertility 99, 471¬477.
- Bağış, H., Mercan, H.O., Cetin, S., Sekmen, S. (2005). The Effect of Equilibration Time on Survival and Development Rates of Mouse Pronuclear-Stage Embryos Vitrified in Solid Surface (SSV) and Convential Straws: in Vitro and in Vivo Evaluations, Molecular Reproduction and Development, 72:494-501.

- Bavister, B.D., Teresa, A. and Pinyopummintr, T. (1992). Development of in vitro matured/ in vitro fertilized bovine embriyos into morulae and blastocysts in defined culture media. Theriogenology, 37(1); 127-146.
- Bavister, B.D., (2000). Interaction between embryos and the culture milieu. Theriogenolgy 53, 619-626.
- Charreau, B., Tesson, L., Soulillou, J-P.,Puorcel, C., Anegon, I. (1996). Transgenesis in Rats: Technical Aspects and Models, Transgenic Res,5:223-234.
- Cho, S.R., Cho, S.K., Lee, S.I., Lee, H.J., Choe, S.Y., Rho, G.J., (2002). Enhanced cryosurvival of bovine blastocysts produced in vitro serum free medium. Journal Assisted Reproduction and Genetics 19, 487-492.
- Enright, B.P., Lonergan, P., Dinnyes, A., Fair, T., Ward, F.A., Yang, X., Boland, M.P. (2000). Culture of in vitro produced bovine zygotes in vitro vs in vivo: Implantations for early embryo development and quality. Theriogenology, vol. 54: pp. 659-673.
- Feugang, J., Camargo-Rodríguez, O. and Memili, E. (2009). Culture systems for bovine embriyos. Livestock Science, 121(1); 141–149.
- Freshney, R.I. and Freshney, M.G., (2002). Culture of Epithelial Cells. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Galli, C. and Lazzari, G. (2005). Embriyo technologies in dairy cattle. In The 26th European Holstein and Red Holstein Conference. Prague.
- Gardner, D.K., Michelle, L. and Andrew, J.W. (2004). A laboratory guide to the mammalian embryo. New York: Oxford University press.
- Guignot, F., Bezard, J. and Palmer, E. (1999). Effect of Time during Transport of Excised Mare Ovaries on oocyte Recovery Rate and Quality after in Vitro Maturation. Theriogenology, 52; 757-766.
- Han, M.S., Niwa, K., Kasai, M. (2003). Vitrificaiton of rat Embryos at Various Development Stages,Theriogenology, 59: 1851-1863.
- Hosseini, L., Pirestani, A., Ghasemzadeh Nava, H., Tajik, P., Shahverdi, A.H. and Nasr-Esfahani, M.H. (2008). Highly Efficient In Vitro Production of Bovine Blastocyst in Cell-Free Sequential Synthetic Oviductal Fluid vs. TCM199 Vero Cell Co-Culture System. International Journal of Fuzzy Systems, 2(2); 66-73.
- Ishigame, H., Medan, M.S., Watanabe, G., Shi, Z., Kishi, H., Arai, K.Y., Taya, K.(2004). A New Alternative Method for Superovulation Using Passive Immunization Against Inhibin in Adult rats, 71, 236-243.
- Jamil, H., Samad, H.A., Rehman, N., Qureshi, Z.I. and Lodhi, L.A. (2011). Effect of somatic cell types and culture medium on in vitro maturation, fertilization and early development capability of buffalo oocytes. Pakistan Veterinary Journal, 31(2); 105-108.
- Joan, E., Carmina, N. And Max, R. (2010). Adapting animal production to changes for a growing human population. International Conference, Lleida.
- Leibfried, L. and First, N.L. (1980). Effect of bovine and porcine follicular fluid and granulosa cells on maturation of oocytes in vitro. Biol. Reprod., 23; 699-704.
- Leppens, G., Gardner, D.K. and Sakkas, D. (1996). Co-culture of 1-cell outbred mouse embryos on bovine kidney epithelial cells: effect on development, glycolytic activity, inner cell mass:trophectoderm ratios and viability. Human Reproduction, 11; 598-603.

- Lim, K.T., Jang, G., Ko, K.H., Lee, W.W., Park, H.J., Kim, J.J., Kang, S.K., Lee, B.C., (2008). Improved cryopreservation of bovine preim-plantation embryos cultured in chemically defined medium. Animal Reproduction Science 103, 239-248.
- Massip, A. (2001). Cryopreservation of embryos pf farm animals. Reproduction in Domestic Animals. 36: 49.
- Mucci, N. et al., (2006). Effect of estrous cow serum during bovine embryo culture on blastocyst development and cryotolerance after slow freezing or vitrification. Theriogenology, 65, p.1551–1562.
- Ohboshi, S., Fujihara, N., Yoshida, T., Tomogane, H., (1997). Usefulness of poliethylene glycol for cryopreservation by vitrification of in vitro-derived bovine blastocysts. Animal Reproduction Science 48, 27-36.
- Orsi, N.M. and Reischl, J.B. (2007). Mammalian embriyo co-culture: Trials and tribulations of a misunderstood method. Theriogenology, 67; 441-458.
- Paramio, M.T. (2010). In vivo and in vitro embriyo production in goats. Small Ruminant Research, 89; 144-148.
- Parikh, F.R., Nadkarni, S.G., Naik, N.J., Naik, D.J. and Uttamchandani, S.A. (2006). Cumulus coculture and cumulus-aided embryo transfer increases pregnancy rates in patients undergoing in vitro fertilization. Fertility and Sterility, 86(4); 839-847.
- Pereira, D.C., Dode, M.A.N. and Rumpf, R. (2005). Evaluation of different culture systems on the in vitro production of bovine embriyos. Theriogenology, 63; 1131-1141.
- Pfaff, R.T., Agca, Y., Liu, J., Woods, E.J., Peter, A.T., Critser, J.K. (2000). Cryobilology of Rat Embryos I:Determination of Zygote Membrane Permeability Coefficients for Water and Cryoprotectants, Their Activation Energies, and the Development of Improved Cryopreservaiton Methods, Biology of Reproduction 63: 1294-1302.
- Rexroad, C. Jr and Powell, A. (1988). Co-culture of ovine ova with oviductal cells in medium 199. J Aim Sci, 66; 947-953.
- Romaguera, R., Morato, R., Izquierdo, D., Catala, M., Jimenez-Macedo, A.R., Mogas, T. and Paramio, M.T. (2010). Effect of follicle diameter on oocyte apoptosis, embryo development and chromosomal ploidy in prepubertal goats. Theriogenology, 74; 363-373.
- Rosenkrans, C.F., Zeng, G.Q., Mc Namara, G.T., Schoff, P.K. and First, N.L. (1993). Development of bovine embryos in vitro as affected by energy substrates. Biology of Reproduction, 49; 459-462.
- Sato, E. and Ishibasi, T. (1977). Meiotic arresting action of the substance obtained from cell surface of porcine ovarian granulosa cells. Jap. J. Zootech. Sci., 48(1); 22-26.
- Sommerfeld, V., Niemann, H., (1999). Cryopreservation of bovine in vitro produced embryos using ethylene glycol in controlled freezing or vitrification. Cryobiology 38, 95-105.
- Soto, P., Natzke, R.P. and Hansen, P.J. (2003). Identification of Possible Mediators of Embryonic Mortality Caused by Mastitis: Actions of Lipopolysaccharide, Prostaglandin F2α, and the Nitric Oxide Generator, Sodium Nitroprusside Dihydrate, on Oocyte Maturation and Embryonic Development in Cattle. American Journal of Reproductive Immunology, 50; 263-272.

- Thibier, M., (2005). The zootechnical application of biotechnology in animal reproduction: current methods and perspectives. Reprod. Nutr. Dev., 45, pp.235-42.
- Totey, S.M., Paeshe, C.H. and Singh, G.P. (1993). Effects of bull and heparin, and sperm concentration on in vitro fertilization of buffalo (Bubalusbubalis) oocytes matured in vitro. Theriogenology, 39; 887-898.
- Tsang, W.H. and Chow, K.L. (2010). Cryopreservation of mammalian embriyos: advancement of putting life on hold. Birth Defects Research (Part C), 90, 63-175.
- Wang, Y.S., Zhao, X., Su, J.M., An, Z.X., Xiong, X.R., Wang, L.J., Liu, J., Quan, F.S., Hua, S. and Zhang, Y. (2011). Lowering storage temperature during ovary transport is beneficial to the developmental competence of bovine oocytes used for somatic cell nuclear transfer. Animal Reproduction Science, 124; 48-54.
- Wen, X., Li, D., Tozer, A.J., Docherty, S.M. and Iles, R.K. (2010). Estradiol, progesterone, testosterone profiles in human follicular fluid and cultured granulosa cells from luteinized pre-ovulatory follicles. Reproductive Biology and Endocrinology, 8; 117-126.
- Whittingham, D.G., Leibo, S.P. and Mazur, P. (1972). Survival of Mouse embryos frozen to -1960C and -2690C. Science, 178: 411-414.
- Wolf, C.A., Brass, K.E., Rubin, M.I.B., Pozzobon, S.E., Mozzaquatro, F.D. and de la Corte, F.D. (2008). The effect of sperm selection by Percoll or swim up on the sex ratio of in vitro produced bovine embriyos. Journal of Animal Reproduction, 5(3-4); 110-115.
- Yadav, P.S., Saini, A., Kumar, A. and Jain, G.C. (1998). Effect of oviductal cell co-culture on cleavage and development of buffalo IVF embryos. Animal Reproduction Science, 51(4); 301-306.

Roles of Fish Skin Mucus as Antibacterial in Fish Culture

Oluwatosin Abidemi Ogunkalu, İlknur Ucak
Nigde Omer Halisdemir University, Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Nigde, Turkey
ogunkaluoluwatosin1@gmail.com

Abstracts: The fishes cultured in extensive enclosed structures are usually prone to infection, rearing of fish in a confined enclosure is expanding as animal protein source requirement is continuously on the high side .However, several existing ways to impede this diseases, the mode of treatment are usually dangerous to the well- being of aquatic organisms and the surroundings of the farm or seas. Mucus from fish skin are suitable origin of antimicrobial techniques to counter infection of fish and people, because of the interest for several fish species which is on the high side, several studies have been documented on antimicrobial properties of natural products from aquatic origin .Several roles are imbedded in the slimy substance recovered from fish skin for their protection and continuity being from a natural source. The roles of the secretion are as follows: safeguarding from abrasion, reduction of body abrasion over water, oxygenation, procreation, elimination of waste, ionic and balancing of osmotic, nest development, signaling information and specifically, applied as first means of protection over microorganisms found in the fish culture surroundings. Fish skin secretion was seen to displayed several antibacterial particles like sweat gland assemblage of glycoproteins, enzymes such as chitin together with antimycotic actions, proteins such as apoliporotein-1, warm temperature acclimation protein. Saltwater surrounding prove to have potential for the development of alternative antibacterial that are reliable and significant resources for fish culture system. In view of the potency of fish skin mucus as a noticeable and effective antibacterial for the prevention and treatment of fish disease in culture system, This review unfold the feasible antibacterial potency of fish skin mucus from marine and fresh water fish mucus derived from fish skin as an alternatives for the inhibition of infections and likely cure.
Keywords: Antibacterial activity; Fish skin mucus; fish disease; marine water fish; fish Teleost fish; Elasmobranchs

Introduction

The fishes cultured in extensive enclosed structures are usually prone to infection, rearing of fish in a confined enclosure is expanding as animal protein source requirement is continuously on the high side [1].However, several existing ways to impede this diseases, the mode of treatment are usually dangerous to the well- being of aquatic organisms and the surroundings of the farm or seas[2].currently , there are on -going research carried out which are centered on natural antimicrobial to combat infections that occurred from microorganisms[3- 4]. Mucus from fish skin are suitable origin of antimicrobial techniques to counter infection of fish and people, because of the interest for several fish species which is on the high side, several studies have been documented on antimicrobial properties of natural products from aquatic origin [5-6].Several roles are imbedded in the slimy substance recovered from fish skin for their protection and continuity being from a natural source. The roles of the secretion are as follows: safeguarding from abrasion, reduction of body abrasion over water, oxygenation, procreation, elimination of waste, ionic and balancing of osmotic, nest development, signaling information and specifically, applied as first means of protection over microorganisms found in the fish culture surroundings [7-9, 1].Many of this researches agreed that the secreted substance from fish body are effective to

prevent infections. Although, several complex bioactive in the secretion are efficient [10]. There are many composition that are available in fish mucus, which has been established, however, considering the impossibility to collect fish secretion from epidermis part of fish body except subjecting the fish to tension, Knowledge on the occurrence of this constituents is not available may be in natural aquatic organism of vertebrates or they are developed because of tension, laceration, perhaps through inflammation[11-12].Also, researchers had different deliberation of the magnitude of the influence of the compound on the physical and chemical features of the skin secretion. Glycosaminoglycans has been specifically recovered from fish skin secretion and this constituent has likewise be discovered in mammals slippery secretion [10].

Fish Mucus components

Fish secretion are found in slimy form because of the possession of organic compound to coagulate together and inflowing tide component [11].Fish skin slippery secretion also consists several resistant compounds like lectins, germ-destroying protein, glycoprotein in serum[13-14]. The outward of mucus are in-active pattern and their component differs between breeds of fish with their internal(gender and growth phase) and external component such as tension, water, climate ,pH and diseases[15].The tension situation for example (captivity, lack of nutrients, vulnerability to dangerous substance, all these could cause alteration in the development and component of fish slippery substance, and this situation could render the fish immune system vulnerable to disease caused by microorganisms [16 -17].Fish mucus viscoplastic properties regulate its capacity to obstruct several kinds of free microbes[18],different investigation has revealed that alteration in production of mucus and variation in fish formation could occur if fish are susceptible to microorganisms[19-20],this could help to prevent from the microbes[10].The functions of lectins are essential in immune of fish and their availability in differents internal part like epidermis, viscera, and hemoglobin of fish, has been concluded [21]. This review we will unfold the feasible antibacterial potency of fish skin mucus from marine and fresh water fish, mucus derived from fish skin as an alternative for the inhibition of infections and likely cure.

Antimicrobial Activity in Marine fishes

Many of the fish breeds from cultured river, their skin secretion potency have been established to have characteristics of antibacterial features and has been employed in curing mammals disesases [22-23]. The antibacterial characteristics of fish species from saltwater has also been investigate currently by few scientists ([23-24].

Antibacterial activity in marine Elasmobranchs

Slippery secretion from cartilaginous fish species (Table). In research of [26] it was revealed that the antibacterial properties was seen in crude liquid, low pH and biological slippery substance isolation of maculabatis gerrardi Gray, 1851) likewise Pastinachus sephen (Forsskal 1775) [27]. Over many strains of microbial and mycosis infections. The rise in the prevention of microbial causative organism, development was noticed together with pH of skin secretion isolation of the two breeds over Salmonella typhi, Escherichia coli, Vibrio cholera, Klebsiella pneumonia and

Table 1., Key studies of skin mucus antimicrobial activities in elasmobranchs and teleosts.(Tiralongo et al.,2020).[27].

Species	Group	Active against	Active agent	References
Maculabatis gerrardi (Gray, 1851); ***Pastinachus sephen*** (Forsskål, 1775)	Elasmobranchs	*S. typhi, E. coli, V. cholerae, K. pneumoniae, S. aureus, C. tropicalis, A. niger, Penicillium sp., T. mentagrophytes, A. alternata, C. albicans, Rhizopus sp., Mucor sp., T. rubrum*	Acid mucus extracts	Vennila et al., 2011
Hypanus sabinus (Lesueur, 1824); ***Mobula hypostoma*** (Bancroft, 1831); ***Rhinoptera bonasus*** (Mitchill, 1815); ***Raja eglanteria*** (Bosc, 1800)	Elasmobranchs	*vancomycin-resistant Enterococcus (VRE) and methicillin-resistant S. aureus (MRSA).* Most of the bacteria with antimicrobial activity were isolated from *R. bonasus (200)* and *H. sabinus (69).* Marine Bacillus species showed antimicrobial activity against a range of both Gram-positive and Gram-negative pathogenic test strains.	Isolated bacteria from skin mucus	Ritchie et al., 2017
Dasyatis pastinaca (Linnaeus, 1758)	Elasmobranchs	*K. pneumoniae (*the most sensitive strain*), E. coli, P. aeruginosa, C. albicans, C. glabrata, C. tropicalis*	Crude fish mucus	Fuochi et al., 2017
Gadus morhua (Linnaeus, 1758); ***Labrus bergylta*** (Ascanius, 1767); ***Platichthys flesus*** (Linnaeus, 1758); ***Pollachius virens*** (Linnaeus, 1758); ***Scophthalmus rhombus*** (Linnaeus, 1758); ***Solea solea*** (Linnaeus, 1758)	Teleosts	A wide range of Gram-negative and Gram-positive bacteria. Fractions from *P. virens* and *L. bergylta* were active against the growth of Gram-negative bacteria; while extract of *P. virens* inhibited Gram-positive only. *S. rhombus* inhibited the growth Gram-positive bacteria and fungi. Extracts from *G. morhua* were the most active against fungi.	Ethanolic and dichloromethane fractions	Hellio et al., 2002
Anguilla anguilla (Linnaeus, 1758)	Teleosts	*E. coli, K. oxytoca, K. pneumonia, L. vulgaris, P. microbilus, P. aeruginosa, S. paratyphi, S. typhi, S. aerius, V. parahemolyticus.* The maximum zone of inhibition was obtained against *S. paratyphi.*	Crude extract	Bragadeeswaran and Thangaraj, 2011
Anguilla anguilla (Linnaeus, 1758)	Teleosts	*A. awamori, C. falcatum, F. oxysporum*	Crude fish mucus	Pethkar and Lokhande, 2017
Cynoglossus arel (Bloch & Schneider, 1801); ***Nemapteryx caelata*** (Valenciennes, 1840)	Teleosts	*S. aureus; S. aureus, V. cholera, V. parahemolyticus*	Crude extract	Bragadeeswaran et al., 2011
Periophthalmodon schlosseri (Pallas, 1770)	Teleosts	*B. anthracis, E. coli, K. pneumoniae, P. mirabilis, P. aeruginosa, S. typhi, S. aureus, V. cholerae, A. flavus, C. albicans, Mucor sp., T. longibriachtin*	Protein Content Of Mucus Extract	Mahadevan et al., 2019
Hypanus americanus (Hildebrand & Schroeder, 1928)	Elasmobranchs	*T. rubrum, C. neoformans, C. albicans*	Fractionated mucus	Coelho et al., 2019
Himantura gerrardi (J. E. Gray, 1851)	Elasmobranchs	*E. coli, S. typhi, V. cholerae, S. aureus*	Crude skin mucus	Vennila et al., 2011
Solea senegalensis (Kaup 1858)	Teleosts	*P. damselae, V. Harveyi, V. anguillarum*	Crude mucus	Guardiola et al., 2017
Dicentrarchus labrax (Linnaeus, 1758)	Teleosts	*V. fluvialis, V. parahaemolviticus, V. algvnoliticus,*	Mucus secretion	Gabriella et al., 2014
Sparus aurata (Linnaeus, 1758***), Umbrina cirrosa*** (Linnaeus, 1758), ***Dicentrarchus labrax*** (Linnaeus, 1758), ***Dentex dentex (***Linnaeus, 1758), ***Epinephelus marginatus*** (Lowe, 1834)	Teleosts	*V. harveyi, V. angillarum, P. damselae, E. coli, B. subtilis, S. putrefacens*	Mucus extract	Guardiola et al., 2014
Amphiprion clarkii (Bennett, 1830)	Teleosts	*A.hydrphila, V. Harveyi, V. alginolitiens, V. parahaemolyticus, P. fluorescens, C. irritans*	Mucus extract	Wang et al., 2019
Epinephelus tauvina (Forsskål, 1775)	Teleosts	*E. coli, S. typhi, K pneumoniae, P. mirabilis, S. aureus, V. alginolytiens, V. parahaemolyticus, A. hydrophila, P. fluorescens, V. harveyi*	Acid extract of mucus	Manikantan et al., 2016
Salvelinus alpinus (Linnaeus, 1758***), Salvelinus fontinalis (***Mitchill, 1814)	Teleosts	*E. coli, S. enterica, S. epidermis, P. aeruginosa, C. albicans*	Acid, organic and aqueous extract	Subramanian et al., 2008
Sebastes schlegelii (Hilgendorf, 1880).	Teleosts	*A.Salmonicida, P. damselae, V. parahaemolytus*	Extract of mucus	Kitani et al., 2008

Streptococcusaureus. The Identified pH of the two breeds revealed a potential features over mycosis as a causative organisms; Candida tropicalis, Aspergillus diseases. The investigators propose that the antibacterial features of low pH seen in the substance from the fish skin was as a result of availability of normal microbe polypeptides or low pH solubility of proteins (27). Persistently. [25], identified 1860 microbial from fish skin secretion of Hypanus sabinus (Lesueur,1824),Mobula hypostoma (Bancroft1831),Rhinopterabonasus(Mitchill,1815,and Raja eglanteria (Bosc,1800).the

entire extract of microbes examined to determine their antibacterial characteristics in comparism to group of causative organisms examined for strains, From all the extracted mucus, only 311 proved to possess antibacterial properties [27].

Inhibitory activity of mucus

The inhibition properties of the low pH isolation of from catfish proved to possess potentials to prevent microbial but on a lower rate. The result of Subramanian et al. in which the secretion extracted displayed bacteria inhibition properties.(28).In Rao et al. studies ,displayed no action on the low pH of secretion from giant snake head over Escherichia coli, this was against the outcome displayed by C.striata, in which bacteriostatic features was identified over the causative organisms that causes the bacteria infection.(29).The efficacy of destroying microbial through the isolation of fish skin slippery secretion in a low pH position occurred as a result of intensive potency of proteins to developed into disintegration[30].

Antimicrobial Components

Fish skin secretion was seen to displayed several antibacterial particles like sweat gland assemblage of glycoproteins[31], enzymes such as chitin together with antimycotic actions)[24], proteins such as apoliporotein-1, warm temperature acclimation protein WAP [32-34].Antimicrobial peptides (AMPs)this are identified as a major particles to combat infections, was isolated in fish skin slippery secretion(35).Majority of AMPs are isolated from inherited immobile proprotein which are prepared to the operating structure, many AMPs are obtained from best useful proteins that perform basic things rather than antimicrobial actions [36].Many histone (some proteins that provides structural support to a chromosomes), (H1,H2A, and H2B) together with antimicrobial, antimycosis, and antiparasite actions was isolated from fish skin slippery secretion(37-38).several types of antimicrobial proteins identified from epidermis secretion of fish are L-amino acid oxidass (LAOs)like Sebastes schlegeliantibacterial protein (SSAP), ribosomal protein [30].

Antibacterial activities of marine Teleost

Many research has been centered on the antibacterial properties of the fish skin secretion obtained from teleost species. [39] investigate the antimicrobial action of Amphiprion clarkiimucus on both Gram+ bacteria(S.aureus and M.lysocleiktiens) and five Gram- bacteria (A. hydrophila,V. harveyi, V.alginolitiens, V. parahaemolyticus and P. flourescens),it displayed a powerful antibacterial action over Gram- nevertheless its shows no Gram- response. The fish skin secretion of Solea senegalensis (Kaup, 1858) was research and isolated , the bacterial action was tried over causative organisms of fish microbial. the outcome revealed that senegalensis secretion possess increased rate of microbial actions over infections ,specific ones are photobacterium, damselae,vibrio, harveyi, and Vibrio , anguillarum [40].

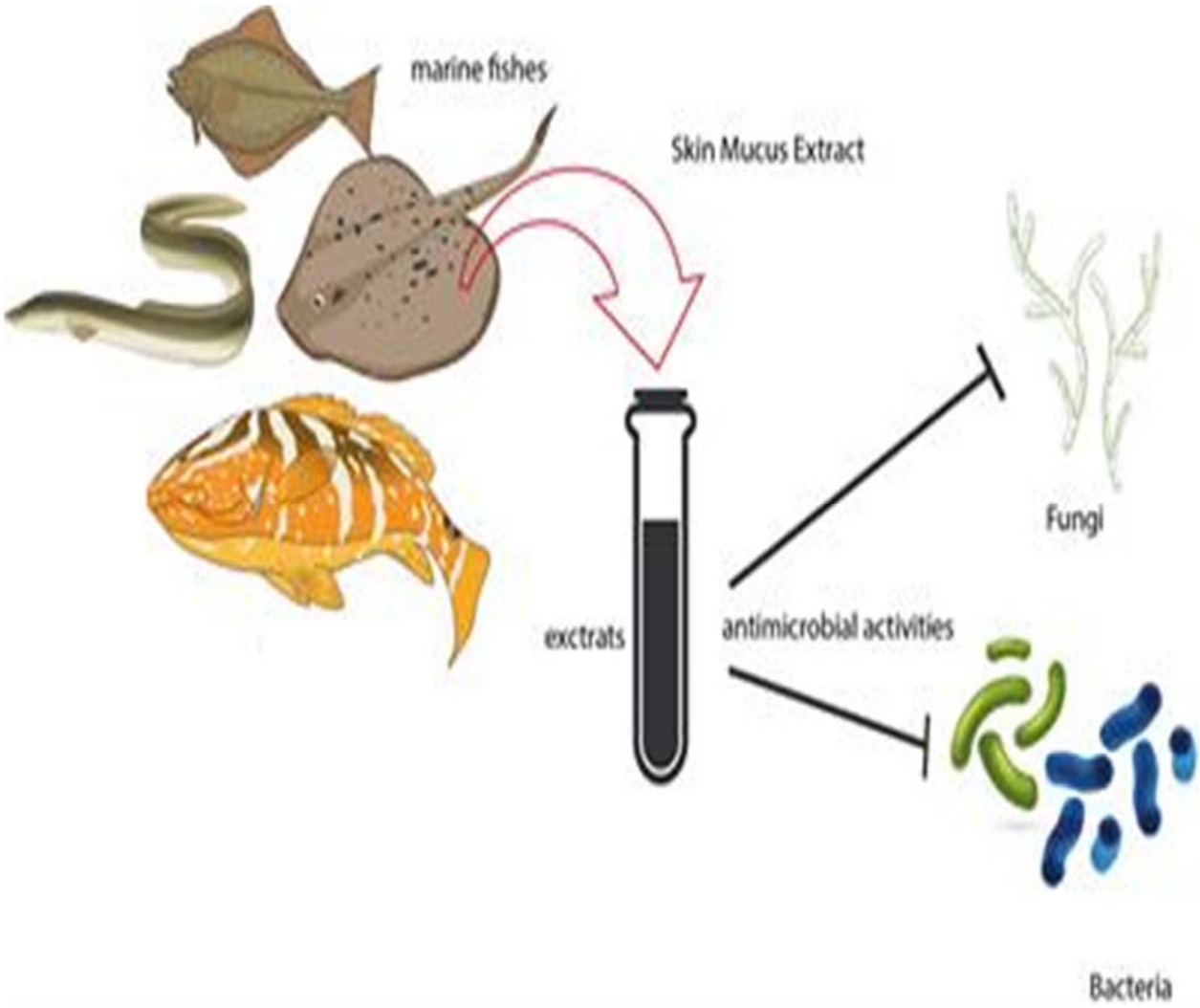


Figure 1. Antimicrobial activity of fish skin mucus in marine teleosts and elasmobranchs. Tiralongo et al.,2020) [27].

Conclusion

The secretion in fish skin known as mucus are essential compound to internal immunity and helps in support over pathogen, the Saltwater and freshwater surrounding prove to have potential for the development of alternative antibacterial that are reliable and significant resources, In view of the potency of fish skin mucus as a noticeable and effective antibacterial for the prevention and treatment of fish disease in culture system, as this will help in reduction of zoonotic diseases , by protecting fish and its environment and also cost of production will be reduced. This review describe the effectiveness and variability of fish skin mucus across different species.

References

- S. Dash, S. K. Das, J. Samal, and H. N. Thatoi, “Epidermal mucus, a major determinant in fish health: a review,” Iran. J. Vet. Res., vol. 19, no. 2, pp. 72–81, Spring 2018.
- S. Bilen, A. M. O. Filogh, A. B. Ali, O. N. Kenanoğlu, and M. A. Zoral, “Effect of common mallow (Malva sylvestris) dietary supplementation on growth performance, digestive enzyme activities, haemotological and immune

responses of common carp (Cyprinus carpio),” Aquac. Int., vol. 28, no. 1, pp. 73–84, 2020.

- T. T. Nguafack et al., “Effects of dietary non-viable Bacillus sp. SJ-10, Lactobacillus plantarum, and their combination on growth, humoral and cellular immunity, and streptococcosis resistance in olive flounder (Paralichthys olivaceus),” Res. Vet. Sci., vol. 131, pp. 177–185, 2020.
- R. Palanikani et al., “Efficacy of Andrographis paniculata supplements induce a non-specific immune system against the pathogenicity of Aeromonas hydrophila infection in Indian major carp (Labeo rohita),” Environ. Sci. Pollut. Res. Int., vol. 27, no. 19, pp. 23420–23436, 2020.
- M. A. Haniffa, S. Viswanathan, D. Jancy, K. Poomari, and S. Manikandan, “Antibacterial studies of fish mucus from two marketed air-breathing fishes: Channa striatus and Heteropneustes fossilis,” Int. Res. J. Microbiol, vol. 5, pp. 22–27, 2014.
- “Presence of Antimicrobial Activity in the Mucus of Chame Fish (Dormitator latifrons,” Journal of Pure and Applied, vol. Microbiology,6(4, pp. 1615–1622, 2012.
- S. Bragadeeswaran, S. Priyadharshini, K. Prabhu, and S. R. S. Rani, “Antimicrobial and hemolytic activity of fish epidermal mucus Cynoglossus arel and Arius caelatus,” Asian Pac. J. Trop. Med., vol. 4, no. 4, pp. 305–309, 2011.
- V. Negus, “The functions of mucus,” Acta Otolaryngol, vol. 56, pp. 204–14, 1963.
- G. A. Ingram, “Substances involved in the natural resistance of fish to infection: A review,” J. Fish Biol, vol. 16, pp. 23–60, 1980.
- Y. Taştan and A. Y. Sönmez, “A Review on Antibacterial Effects of Fish Skin Mucus and Fish Lectins,” Menba Kastamonu University Faculty of Fisheries Journal, vol. 6, no. 2, pp. 100–107,2020.
- K. L. Shephard, “Functions for fish mucus,” Rev. Fish Biol. Fish., vol. 4, no. 4, pp. 401–429, 1994.
- F. A. Guardiola, A. Cuesta, E. Abellán, J. Meseguer, and M. A. Esteban, “Comparative analysis of the humoral immunity of skin mucus from several marine teleost fish,” Fish Shellfish Immunol., vol. 40, no. 1, pp. 24–31, 2014.
- I. Salinas, “The mucosal immune system of teleost fish,” Biology (Basel), vol. 4, no. 3, pp. 525–539, 2015.
- S. K. Lai, Y.-Y. Wang, D. Wirtz, and J. Hanes, “Micro-and macrorheology of mucus,” Advanced drug delivery reviews, vol. 61, no. 2, pp. 86–100, 2009.
- M. A. Esteban, “An overview of the immunological defenses in fish skin, ISRN Immunol.” p. 853470, 2012.
- A. S. Al-Zaidan, M. Endo, M. Maita, A. T. Gonçalves, K. Futami, and T. Katagiri, “A toxicity bioassay study concerning the effect of un-ionized ammonia on the mucus cells response originating from the gills of zebrafish Danio rerio,” Fish. Sci., vol. 79, no. 1, pp. 129–142, 2013.
- L. Liu, C. Li, B. Su, B. H. Beck, and E. Peatman, “Short-term feed deprivation alters immune status of surface mucosa in channel catfish (Ictalurus punctatus),” PLoS One, vol. 8, no. 9, p. e74581, 2013.
- R. A. Cone, “Barrier properties of mucus,” Adv. Drug Deliv. Rev., vol. 61, no. 2, pp. 75–85, 2009.

- J. K. Gustafsson et al., “Dynamic changes in mucus thickness and ion secretion during Citrobacter rodentium infection and clearance,” PLoS One, vol. 8, no. 12, p. e84430, 2013.
- M. Marel, N. Caspari, H. Neuhaus, W. Meyer, M. -L Enss, and D. Steinhagen, “Changes in skin mucus of common carp, Cyprinus carpio L. , after exposure to water with a high bacterial load,” " Journal of fish diseases, vol. 33, no. 5, pp. 431–439, 2010.
- P. Elumalai et al., “The role of lectins in finfish: A review,” Rev. fish. sci. aquac., vol. 27, no. 2, pp. 152–169, 2019.
- A. A. Nwabueze, “Antimicrobial action of epidermal mucus extract of Clarias gariepinus (Burchell, 1822) juveniles-fed ginger inclusion in diet,” Int. J. Biol., vol. 6, no. 2, 2014.
- M. R. Pethkar and M. V. Lokhande, “Antifungal activity of skin mucus of three cultivable fish species (Catla-catla, cirrhinus mrigala and anguilla-anguilla,” " immunity, vol. 13, pp. 61–92, 1995.
- V. Fuochi et al., “Antimicrobial and anti-proliferative effects of skin mucus derived from Dasyatis pastinaca (Linnaeus, 1758),” Mar. Drugs, vol. 15, no. 11, 2017.
- K. B. Ritchie et al., “Survey of antibiotic-producing bacteria associated with the epidermal mucus layers of rays and skates,” Front. Microbiol., vol. 8, p. 1050, 2017.
- R. Vennila, K. R. Kumar, S. Kanchana, M. Arumugam, S. Vijayalakshmi, and T. Balasubramaniam, “Preliminary investigation on antimicrobial and proteolytic property of the epidermal mucus secretion of marine stingrays,” Asian Pac. J. Trop. Biomed., vol. 1, no. 2, pp. S239–S243, 2011.
- F. Tiralongo, G. Messina, B. M. Lombardo, L. Longhitano, G. Li Volti, and D. Tibullo, “Skin Mucus of Marine Fish as a Source for the Development of Antimicrobial Agents,” Frontiers in Marine Science, vol. 7, p. 760, 2020.
- S. Subramanian, N. W. Ross, and S. L. MacKinnon, “Comparison of antimicrobial activity in the epidermal mucus extracts of fish,” Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol., vol. 150, no. 1, pp. 85–92, 2008.
- V. Rao et al., “Defense properties in the epidermal mucus of different freshwater fish species,” " Aquaculture, Aquarium, Conservation & Legislation, vol. 8, no. 2, pp. 184–194, 2015.
- G. A. C. Lirio, J. A. A. de Leon, and A. G. Villafuerte, “Antimicrobial activity of epidermal mucus from top aquaculture fish species against medically-important pathogens,” Walailak J. Sci. Technol., vol. 16, no. 5, pp. 329–340, 2018.
- N. Ebran, S. Julien, N. Orange, B. Auperin, and G. Molle, “Isolation and characterization of novel glycoproteins from fish epidermal mucus: correlation between their pore-forming properties and their antibacterial activities,” Biochim. Biophys. Acta Biomembr., vol. 1467, no. 2, pp. 271–280, 2000.
- R. W. Lewis, “Fish cutaneous mucus: A new source of skin surface lipid,” Lipids, vol. 5, no. 11, pp. 947–949, 1970.
- R. H. Easy and N. W. Ross, “Changes in Atlantic salmon (Salmo salar) epidermal mucus protein compositionprofiles following infection with sea lice

(Lepeophtheirus salmonis," Comp. Biochem. Physiol. Part, pp. 2009,4,159–167.

- J. A. Masso-Silva and G. Diamond, "Antimicrobial peptides from fish," Pharmaceuticals (Basel), vol. 7, no. 3, pp. 265–310, 2014.
- A. J. Ullal, R. Wayne Litaker, and E. J. Noga, "Antimicrobial peptides derived from hemoglobin are expressed inepithelium of channel catfish (Ictalurus punctatus, Rafinesque," Dev. Comp. Immunol, vol. 2008,32, pp. 1301–1312.
- G. Bergsson, B. Agerberth, H. Jörnvall, and G. H. Gudmundsson, "Isolation and identification of antimicrobialcomponents from the epidermal mucus of Atlantic cod (Gadus morhua," FEBS J, pp. 4960–4969, 2005.
- D. Robinette, S. Wada, T. Arroll, M. G. Levy, W. L. Miller, and E. J. Noga, "Antimicrobial activity in the skin of thechannel catfishIctalurus punctatus: Characterization of broad-spectrum histone-like antimicrobial proteins," Cell Mol. Life Sci, pp. 467–475, 1998.
- H. Wang, W. Tang, R. Zhang, and S. Ding, "Analysis of enzyme activity,antibacterial activity, antiparasitic activity and physico-chemical stability ofskin mucus derived fromAmphiprion clarkii," Fish Shellfish Immunol, vol. 86, pp. 653–, 2019.
- F. A. Guardiola et al., "Terminal carbohydrates abundance, immune related enzymes, bactericidal activity and physico-chemical parameters of the Senegalese sole (Solea senegalensis, Kaup) skin mucus," Fish Shellfish Immunol., vol. 60, pp. 483–491, 2017.

Sürdürülebilir-İzlenebilir Tarım: Tarım 4.0

Esra Deniz Karagöl[1], Nurhan Keskin[2]
[1]EDK AGRO, Tarım Danışmanlık, İstanbul, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye
esra@edkagro.com,keskin@yyu.edu.tr

Özet: Dijital teknolojileri, endüstriyel ürünleri ve lojistiği birbiriyle bağlantılı kılan sistemlerden oluşan 'Endüstri 4.0' ilk olarak 2011 yılında dünyanın en büyük endüstri fuarı Hannover Fair'de kullanılmıştır. İnsan kas gücüne ihtiyacı minimalize eden ya da ortadan kaldıran, gerçek zamanlı sürekli data erişiminde bulunan, kontrol, iyileştirme, iletişim ve koordinasyonu kesintisiz sağlayan makine ve üretim sistemlerinin veri toplama, üretim ve dağıtım faaliyetlerini gerçekleştirmesi olan Endüstri 4.0'ın tarımsal faaliyetler kapsamında kullanılmasıyla 4. tarım devrimi denilen Tarım 4.0 dönemi başlamıştır. Tarım 4.0, veri toplama teknolojileri, data analizi ile anlamlandırmasını içeren büyük veri işleme ve karar verme algoritmaları, dijital ve mekanik uygulama aşamalarını içermektedir. Tarımsal faaliyetlerin gerçekleştirilmesi ve devamlılığının sağlanmasında; verimlilik, etkinlik, hız, takip edilebilirlik, sürdürülebilirlik, kaynak optimizasyonu, gıda güvenliği, rekabet gücü vb. avantajları sağlamaktadır. İnsanlık tarihinin her zaman hayati konusu olan ''gıdanın önceliği, erişimi, paylaşımı, güvenliği ve güvencesi'' kriz ve kaos dönemlerinde önemini daha fazla hissettirmektedir. Gıdanın üretim aşaması olan tarımda kaynak ve ürün kayıplarının tolere edilemez zararlara neden olduğu bu pandemi günlerinde Tarım 4.0'ın önemi ve gerekliliği kendini daha da hissettirmiştir. Bu çalışmada, planlama, değerlendirilme, işleme ve uygulama aşamalarında Tarım 4.0'ın önemi ve gerekliliği işlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Dijital tarım, Veri işleme, Yapay zeka, Verim, Kalite,

1. Giriş

Tarım stratejik önemini hiç yitirmeyen bir faaliyet alanıdır. Artan nüfusun gıda ihtiyacının karşılanması, gıda güvenliğinin sağlanması ve doğal kaynakların korunması gibi öncelik ve hassasiyet içeren konular tarım sektörünün önemini artırmaktadır. Tarım toprağının var edilemeyen bir kaynak olması, artan nüfusa karşı miktarının erozyon, imar vb. kayıplarla azalması, tarımın doğal risk ve krizlere açık olması ve her zaman birincil etkilenmesi, salgınla mücadelede sağlıklı gıda erişiminin önemi, hatasız üretim prosesleri, kaynak optimizasyonu ve firesiz tedarik zincirlerini zorunlu kılmıştır. Bu zorunluluk tarımda teknolojik dönüşümlü mümkün kılınabilmektedir. 2050 yılına kadar gıda tüketim talebinin bugünün iki katına kadar çıkabileceği ön görülmektedir (Hunter ve ark., 2017).

Akıllı tarım, hassas tarım, dijital tarım, elektronik tarım da denilen bu yüksek teknoloji içerikli tarım uygulamaları 21. yy ve sonrasında sanayi devriminin 4. evresi olan dijital dönüşümü ifade etmesi açısından dünya literatüründe genel olarak Tarım 4.0 ismiyle kabul görmüştür. Tarım 4.0; ileri teknolojilerin bir arada ve iletişimde tutularak kullanılarak, sabit düzeyli uygulama yöntemleri yerine farklı metotlar kullanarak, kendini güncelleme yeteneğine sahip özelleştirilmiş değişken düzeyli uygulamaları esas alan ekonomik ve sosyal fayda, çevre duyarlılığı gelişmiş üretimi hedefleyen işletmecilik ve tarımsal üretim yöntemidir.

Bu çalışmada, planlama, değerlendirilme, işleme ve uygulama aşamalarında Tarım 4.0'ın önemi ve gerekliliği işlenmiştir.

2. Tarım 4.0'ın mantığı

Tarım 4.0'ın işleyiş aşamalarından biri olan verilerin toplama teknolojileri; uzaktan algılama ve sensör teknolojileri kullanılarak, küresel konum belirleme, ürün verimi görüntüleme, toprak özellikleri belirleme, ürün ve tarla koşullarını izlemeye imkan tanır. Veri işleme ve karar verme aşamasında; veri takip sistemleri, veri analiz sistemleri, haritalama yazılımları, modelleme, ekonomik analiz, coğrafi bilgi sistemleri, algoritmik yazılımlar ve işletme uygulama planları çıkarılır. Uygulama da ise; otomotik kontrol sistemleri, değişken düzeyli bilgisayar kontrollü uygulamalar, yapay zeka destekli makineler, otomotk dümenleme, tarımsal robot-corobts, dron kullanımları vardır (Ercan ve ark., 2019).

Mekanik ve dijital makineler, bitkiler, hayvanlar, nesneler, tanımlayıcı sistemler ile ağ üzerinden birbirine kesintisiz veri aktarmaktadır. Bulut teknoloji ile depolanan verilerin ulaşımı için uydu, internet, bluetooth gibi bağlantılardan yararlanılmaktadır (Mell ve ark., 2011; Çetin ve ark., 2013). Yapay zeka özellikli teknolojiler ise gelen verileri işleyerek alanlara, bitkilere ya da hayvanlara ait özelleştirilmiş ihtiyacı karşılayacak şekilde işlemi belirlemekte ve çiftçiye bildirerek ya da çözüm için uygulamaya geçirmektedir. Böylece kullanılabilecek her türlü veri alınarak, anlamlandırılmakta, karar destek mekanizması oluşturmak suretiyle algoritmik yazılıma dönüştürülmekte, değişken oranlı girdilerle ihtiyaç ve zamanlama tespitleri yapılabilmekte, kendi karar veren sistemlerin yardımıyla popülasyonun bütününe değil alanın ve bireyin gerekliliğine uygun, farklılıkları gözeten bütünleşik çiftlik yönetimi ile çözüm ve uygulamalar gerçekleştirilmektedir.

Tarım 4.0 da bitkisel yetiştiricilikte en fazla uygulama alanı bulan, en yaygın kullanılanların başında toprak ve iklim sensörleri gelmektedir. Toprak sensörlerinin kullanımı toprağın elektriksel iletkenliğinin ölçülmesi esasına dayanır ve toprak tekstürü, toprak tuzluluğu, toprak nem içeriği ve toprak derinliği, pH, toprak sıcaklığı gibi toprak özelliklerinin belirlenmesinde sıfır noktasından gerçek zamanlı, hatasız, kesintisiz veri elde etmekte ve arşiv oluşturmakta kullanılabilmektedir. İklim sensörleri ile tanımlı arazi üzerinde yaşanacak iklimsel veriler, sıcaklık, nem, bağıl nem, rüzgar gibi bütün iklimsel değerleri toprak sensörlerinde olduğu gibi eşzamanlı, kesintisiz, sıfır hata ile toplamak ve arşivlemek mümkün olabilecektir. Böylece iklim değişikliğinin zorlukları göz önünde bulundurulabilecek, daha sürdürülebilir bir tarım mümkün kılınabilecektir. Ayrıca tarım makinalarına yerleştirilen sensörler ile arazi ve ürün değerlendirmeye yönelik anlamlı veri eldesi yapılabilmektedir. Hayvansal yetiştiricilikte de sürü ve hayvan takibinde sensör kullanımı oldukça yaygın ve etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Hayvanların hareketleri, sağlığı, gelişimi, verimi gibi takip gerektiren değerlerin toplanması, arşivlenmesi sensörler ile sağlanmaktadır.

Bitkisel yetiştiricilikte, alan haritalarının çıkarılmasıyla arazi içerisindeki kaynak ihtiyacındaki değişkenlikler ile büyüme ve gelişim farklılıkları belirlenerek doğru zamanda, doğru alana gerekli ve yeter miktarda girdinin doğru yöntem ve/veya yöntemlerin bir arada kullanılarak uygulanması ile su, elektrik, gübre, ilaç, ıslah materyali gibi girdilerin eksik yada fazla kullanımının önüne geçerek israfının önlenmesi ile etkin ve verimli kaynak kullanımına imkan sağlanabilir. Yakıt tüketiminden, gübre ve ilaç kullanımının azaltılması, sulama suyunun zamanında gerektiği miktarda verilmesine kadar kaynak optimizasyonu işgücü ve maliyetten tassarruf sağlamasının yanında başta yeraltı suları olmak üzere diğer su kaynaklarındaki kirliliğinin azaltılması gibi avantajları mümkün kılarak çevreyi ve doğayı koruyucu faaliyetlere etki ederek sosyal ve toplumsal fayda sağlamaktadır.

Günümüzde enerji talebi havayı kirleterek büyümektedir. Karbon salınımı 2009 yılında 28.7 milyar tonken, 2018 yılında 33.1 milyar tona yükselmiştir. Çevreyi en çok kirleten fosil yakıtlar hala %70 paya sahiptir (IEA, 2018) Genel olarak bugün havaya salınan zehirli gazların sera/ısınma etkisi yapmasında tarımsal üretimin payı %12 (Frank ve ark., 2017) olduğunu göz önünde bulundurulduğunda Tarım 4.0 uygulamalarının yaygınlaştırılmasının çevre tahribatının önlenmesi ve ekolojik dengenin ve biyoçeşitliliğin korunmasına büyük katkı sağlayacağı kuşkusuz kabul edilebilir bir gerçektir.

3. Sonuç

Tarım 4.0 sıfır hata ile veri toplama, işleme ve uygulama imkanı verdiği için yetiştirme ve hasat sırasındaki tarla kayıplarının önüne geçerek verim ve kaliteyi yükselten, israfı önleyen bir uygulamadır. Direkt algılama ve analiz özellikleri ile eksiksiz, doğru ve hızlı planlamalar ile finansmandan üretim modeline ve işleyişine kadar fizibilite çalışmasına imkan sunmaktadır. Teknoloji kullanımının yaygın ve şart olduğu Tarım 4.0 uygulamaları kırsalda eksikliği görülen genç işgücünü arttırarak, genç istihdamına ve tersine göçe katkı verecektir. Sürekli güncellenen anlamlı veriye dayalı, beklentiye ve pazara uygun üretime olanak sağlaması açısından pazar avantajı doğurmaktadır.

Tarım çalışanı nüfusun yaş ortalamasının yüksek olması, ülkemizde özellikle kırsal alanlarda teknolojik altyapı yetersizlikleri, dışa bağımlılık, veri güvenliğinin kontrolü, fiyat-kredi-destek avantajlarının sağlanamıyor oluşu, teknolojilerin yatırım maliyetlerinin fazla olması, erişilebilirlik ve lojistik-servis hizmetlerindeki eksiklikler, akademi-sivil toplum kuruluşları- siyasi iradenin işbirliği geliştirerek, çalışma yürütmemesi, irade ortaya koymaması, eğitim-tanıtım-yayım faaliyetlerin yetersiz olması gibi konular Tarım 4.0'da ülkemizin dezavantajlı durumda sorunlu alanlardır. Ülkemiz tarımının optimal verimlilik ve kapasite ile ekolojik değerleri ön planda tutarak geliştirilebilmesi ve sürdürülebilir kılınması ancak bu olumsuzlukların bertaraf edilmesi ile mümkün kılınabilecektir.

Sonuç olarak, Tarım 4.0 uygulamalarının yeterli ve yetkin kullanımının desteklenip geliştirilmesi ile her geçen gün gelişen teknoloji sayesinde daha kaliteli ve verimli tarım yapılabilecektir.

Kaynaklar

- Çetin, Ç., Yaman, N., Sabah, L., Ayday, E. ve Ayday, C., (2013). Bulut Bilişim (Cloud Computing) Teknolojisinin Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemlerinde Uygulama Olanakları, Türkye Ulusal Fotogrametri ve Uzaktan Algılama Birliği VII. Teknik Sempozyumu, 23-25 Mayıs, Trabzon.
- Ercan, Ş., Öztep, R., Güler, D., Saner, G. (2019). Tarım 4.0 ve Türkye'de Uygulanabilirliğinin Değerlendirilmesi. Tarım Ekonomisi Dergisi, 25 (2), 259-265. DOI 10.24181/tarekoder.650762.
- Frank, S., Havlík, P., Soussana, J.-F., Levesque, A., Valin, H., Wollenberg, E., … Obersteiner, M. (2017). Reducing greenhouse gas emissions in agriculture without compromising food security? Environmental Research Letters, 12(10), 105004. doi: 10.1088/1748-9326/aa8c83.
- Hunter, M., Smith, R., Schipanski, M., Atwood, L., & Mortensen, D. (2017). Agriculture in 2050: recalibrating Targets for Sustainable Intensification. BioScience, 67(4), pp. 385-390.

https://doi.org/10.1093/biosci/bix010

- IEA (Uluslararası Enerji Ajansı) (2018). https://www.iea.org/reports/world-energy-investment-2018. Erişim tarihi:01.05.2021.
- Mell P, Grance T. (2011). The NIST definition of cloud computing. Gaithersburg: Nation-al Institute of Standards and Technology.

Patateste Verim Esaslı Azotlu Gübre Yönetimi

Mustafa Akkamış, Sevgi Çalışkan
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Ayhan Şahenk Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü 51240 Merkez Niğde Türkiye
scaliskan@ohu.edu.tr

Özet: Patateste yumru verimi çeşit, çevresel faktörler ve uygulanan kültürel yöntemler olmak üzere birçok faktöre bağlıdır. Bitki besin elementi uygulamaları en önemli kültürel uygulamalar olup verim üzerine önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle patatesin ihtiyaç duyduğu bitki besin maddesinin bitkinin gelişme dönemlerine bağlı olarak uygun dönemde ve uygun miktarlarda verilmesi gerekir. Bunu elde edebilmek için üretim yapılan alanda toprak analizinin yapılması gerekir. Ancak patates tarımının yapıldığı arazilerde, üreticiler yanlış uygulamalardan dolayı ihtiyaçtan daha fazla kimyasal gübre kullanmaktadırlar. Patatesin en fazla ihtiyaç duyduğu besin elementi azottur. Bu yüzden azotlu gübreler en uygun form, miktar ve dönemde uygulandıklarında, hem bitki gelişiminde ve hem de yumru veriminde olumlu etkiye sahiptirler. Ancak azotlu gübre fazla uygulandığında hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılık azalmakta, bununla beraber depolama dayanımında da azalma meydana gelmektedir. Azot eksikliği bitkinin büyümesini azaltırken aynı zamanda yumru boyutunu ve verimini de düşürmektedir. Patateste azotlu gübre yönetimi hem ekonomik hem de çevresel açıdan oldukça önemlidir. Bununla beraber azot gübrelemesinin etkinliği ve optimum azot kullanımı araziler arasında ve yıllar boyunca değişkenlik gösterebilir. Bu değişkenlik, hem ürün-azot ihtiyacı hem de toprak-azot miktarındaki değişiklikten kaynaklanmaktadır. Sonuçta, patates üretiminde bireysel alan bazında azot ihtiyacını daha kesin olarak tahmin eden araçların geliştirilmesi, yumru verimi ve kalitesini istenilen düzeye getirecek ve azot kaybını ve çevreye verdiği zararı en aza indirmek için bir strateji olarak kullanılabilecektir. Bu çalışmada patateste azotlu gübreleme ve yumru verimine ilişkin araştırma sonuçları ele alınacak ve daha sonra yapılacak çalışmalara tavsiye niteliğinde bilgiler sunulacaktır.
Anahtar Kelimeler: Azot, Bitki besleme, Solanum tuberosum, Verim

Yield Based Nitrogen Fertilizer Management in Potato

Mustafa Akkamış, Sevgi Çalışkan
Nigde Omer Halisdemir University, Ayhan Sahenk Faculty of Agricultural Sciences and Technology, Department of Plant Production and Technology 51240 Nigde Turkey
scaliskan@ohu.edu.tr

Abstract: Tuber yield in potato depends on many factors including variety, environmental factors and applied.cultural methods. Plant nutrient applications are the most important cultural practices and have significant effects on yield. For this reason, the plant nutrient needed by the potato should be given at the appropriate time and in appropriate amounts, depending on the growth period of the plant. In order to achieve this, soil analysis must be done in the production area. However, in the areas where potato farming is carried out, farmers use more chemical fertilizers than needed due to wrong practices. The nutrient that potatoes most need is nitrogen. Therefore, when nitrogenous fertilizers are applied in the most appropriate form, amount and period, they have a positive effect on both plant growth and tuber yield. However, when nitrogenous fertilizers are applied excessively, resistance against diseases and pests decreases, as well as a decrease in storage resistance. Nitrogen deficiency decreases the growth of the plant and also reduces the tuber size and yield. Nitrogen fertilizer management in potatoes is very important both economically and environmentally. However, the efficiency of nitrogen fertilization and optimum nitrogen use may vary between fields and over the years. This variability is due to both the product-nitrogen

requirement and the change in the soil-nitrogen amount. As a result, the development of tools that more precisely estimate the nitrogen requirement on the basis of individual area in potato production will make the tuber yield and quality at the desired level and can be used as a strategy to minimize nitrogen loss and damage to the environment. In this study, research results on nitrogen fertilization and tuber yield in potatoes will be discussed and information will be presented as recommendations for future studies.
Keywords: Nitrogen, Plant nutrition, Solanum tuberosum, Yield.

1. Giriş

Patates (Solanum tuberosum L.), Solanaceae familyasına ait çok yıllık bir bitkidir ve buğday, çeltik ve mısırdan sonra dünyanın en çok yetiştirilen dördüncü bitkisidir (Muleta ve Aga, 2019). Dünyada toplam üretim alanı 17 milyon hektar, ürün verimi ise 21.3 t/ha olmuştur (FAO, 2021). Patateste ürün verimi ve kalitesi toprakta bulunan besin maddelerine bağlıdır. Bunlardan biri olan azot patates için en temel besin maddelerinden biridir. Azot (N), bitki büyümesinde rol oynayan klorofil, nükleotidler, alkaloidler, enzimler, hormonlar ve vitaminler gibi bileşiklerin içeriğini oluşturur (Singh ve ark., 2016). Patates tarımı yapılan arazilerde en çok kullanılan mineral gübre azotlu gübrelerdir. Azotlu gübreler, en uygun form ve miktarda uygulandıklarında hem yumru verimi hem de bitki gelişiminde olumlu etkiye sahiptirler. Ancak azotlu gübre fazla uygulandığında, hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılık azalmakta, bununla beraber depolama dayanımında da azalma meydana gelmektedir. Yumru oluşum döneminde azotun yeterince verilmemesi, yumru oluşumu ile yaşlı yapraklarda kurumalara neden olmakta ve yumru gelişimi önemli düzeyde azalma göstermektedir (Kavurmacı, 2008). Patatesin sınırlı kök sistemi ve azot kullanım verimliliğinin az olması nedeniyle ek olarak azot gübrelemesi yapılması gereklidir. Ancak sulama yönetimi de azot ile beraber uygun bir şekilde yapılmalıdır. Aksi takdirde özellikle aşırı sulama yapılan yüzey sulama yöntemleriyle azotun yıkanması söz konusudur (Way, 2007). Patateste verimi en üst düzeye çıkarmak genel amaç olsa da, gübrelemede uygulama zamanı, girdi maliyeti ve kaynakların kullanılabilirliği gibi birçok faktör devreye girer. Kâr elde edebilmek için en uygun azot oranlarının kullanılması da dikkate alınmalıdır (Asci ve ark., 2012). Patates bitkisi genelde yüksek verim elde etmek için diğer tarla bitkilerine oranla daha fazla azotlu gübreye ihtiyaç duyar. Gelişen bitkide uygulanan azotlu gübrenin geri kazanımı ortalama olarak % 50'den daha azdır (Cambouris ve ark., 2008; Ziadi ve ark., 2011). Azot gübrelemesinin yönetimi hem ekonomik hem de çevresel açıdan oldukça önemlidir. Azot eksikliği bitkinin büyümesini azaltırken aynı zamanda yumru boyutunu ve verimini de düşürmektedir (Zebart ve ark., 2009; Belanger ve ark., 2000). Bununla beraber fazla azot kullanımı yumru kalitesinin azalmasına, olgunlaşma süresinin gecikmesine ve nitrat sızmasına yol açabilir (Belanger ve ark., 2000; Burton ve ark., 2008). Ayrıca azot gübrelemesinin etkinliği ve optimum azot kullanımı araziler arasında ve yıllar boyunca değişebilir (Zebarth ve ark., 2009). Bu çeşitlilik, hem ürün azot ihtiyacından hem de toprak azot miktarındaki değişiklikten kaynaklanmaktadır. Sonuçta, patates üretiminde bireysel alan bazında azot ihtiyacını daha kesin olarak tahmin eden araçların geliştirilmesi, yumru verimi ve kalitesini istenilen düzeye getirecek ve azot kaybını ve çevreye verdiği zararı en aza indirmek için bir strateji olarak kullanılabilecektir.

Azot yönetimi

Patates diğer kültürü yapılan bitkiler gibi iyi bir büyüme ve verim için yeterli ve dengeli besine ihtiyaç duyar. Diğer bitkilerle karşılaştırıldığında patatesin en fazla azot ve potasyuma karşı talebi vardır. Besin tüketimi açısından yaklaşık olarak bir ton patates yumrusu topraktan 4 kg azot kaldırır (Otieno ve Mageto, 2021). Azot miktarının düşük olması vejetatif büyüme ve yumru oluşum döneminde olumsuz bir etki yaratır. Buna bağlı olarak yumru veriminde ciddi bir azalma meydana gelir. Bu nedenle optimum verim için azotun bitkinin ihtiyacı kadar verilmesi gereklidir. Dolayısıyla burada önemli olan nokta bitkinin azot ihtiyacının büyüme dönemlerine göre değişmesidir. Örneğin patateste çeşitler ile değişmekle birlikte bitkinin en fazla makro besin ihtiyacı duyduğu dönem yumru şişme aşamasıdır ve bu süre ekimden sonra 42 ile 70 gün arasında değişmektedir (Fernandes ve ark., 2011). Diğer yandan toprak, iklim ve biyotik faktörler de besin maddesi gereksinimini etkileyen önemli faktörlerdir. Patateste verimi artırma ve besin maddesi kaybını azaltmak için azot optimizasyonu oldukça önemlidir. Bunu sağlamak ise çeşit, toprak nem seviyesi ve toprak yapısının yanında azot kaynağının, dozunun ve uygulama zamanının doğru seçimine bağlıdır. (Cambouris ve ark., 2016; Saravia ve ark., 2016; Souza ve ark., 2019)

Farklı azot kaynakları - verim ilişkisi

Bitkisel üretimde azot, nitrat (NO_3) ve amonyum (NH_4) formları şeklinde bitki tarafından alınır. Patates üretiminde farklı azot kaynaklarının yumru verimi üzerinde etkisinin olup olmadığı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Muthoni ve Kabira (2011), tarafından yapılan iki yıllık çalışmada dokuz farklı azot formu (DAP (18,46,0), DAP+ Çiftlik gübresi, NPK, NPK+ Çiftlik gübresi, Çiftlik gübresi, Çiftlik gübresi + CAN, TSP+CAN, NPK+TSP, DAP(1/1)) ve iki farklı çeşit (Tigoni ve Asante) üzerinde farklı azot kaynaklarının verim üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve en yüksek verimin ilk yıl DAP+ Çiftlik gübresi uygulamasından ikinci yıl ise NPK uygulamasından elde edildiğini bildirmişlerdir. Aynı şekilde Gathungu ve ark. (2000), çalışmalarında farklı azot kaynaklarının yumru verimini önemli düzeyde etkilediğini ve CAN (Calcium ammonium nitrate) ve ASN (Ammonium sulphate nitrate) uygulamalarından en yüksek verim elde edildiğini açıklamışladır. Diğer yandan bu çalışmaların aksine Cambouris ve ark., (2016), azot uygulama miktarının verim üzerinde önemli bir etkisi olduğunun ancak azot kaynağının etkisi olmadığını tespit etmişlerdir. Zebart ve ark., (2012), benzer şekilde yaptıkları çalışmada azot kaynağının yumru verimini etkilemediğini göstermişlerdir.

Azot uygulama zamanı - verim ilişkisi

Üretimdeki ana amaç verimi en üst düzeye çıkarmak olsa bile gübrelemede, uygulama zamanı, girdi maliyeti ve kaynakların kullanılabilirliği gibi birçok faktör devreye girer. Farklı büyüme aşamalarında fotosentez ürünlerini üretip tüketme oranını etkileyebilen birçok faktör vardır. Özellikle azot, asimilatların üretimini ve dağıtımını etkileyen en önemli besin maddelerinden biridir. Azotlu gübrenin uygulama süresi, patates yumrularının verimini ve kalitesini önemli ölçüde etkileyebilir (Arduini ve ark. 2006; Christos 2009). Bitki büyümesi ve gelişmesi için azot sürekli ihtiyaç duyulan bir madde

olduğundan, azotun tek seferde verilmesi uygun değildir. Bunun için arazide belirli koşullar ve patates çeşitleri için denemeler yapmak, en iyi azot yönetimini bulmaya yardımcı olabilir (Li ve ark. 2003; Srek ve ark. 2010). Sun ve ark., (2012), yaptıkları çalışmada dört farklı uygulama zamanın patateste verime etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonunda en yüksek yumru verimini T1 (dikimde 150 kg/ha) ve T3 (dikimde 150 kg/ha + yumru büyüme döneminden bir hafta önce 50 kg/ha) uygulamalarından elde etmişlerdir. Öztürk ve ark., (2007), ise patateste uygulama zamanının orta yumru verimi dışında (çapı 3.5-5.0 cm) büyük (çapı 5.0 cm'den büyük), küçük (çapı 3.5 cm'den küçük) ve toplam yumru verimini önemli derecede etkilediğini belirlemişlerdir.

Farklı azot miktarları - verim ilişkisi

Patates üretiminde en yüksek maliyete sebep olan ve yumru verimini önemli derecede etkileyen faktör azot gübrelemesidir (Maltas ve ark. 2018). Dolayısıyla yarattığı çevresel etki ve gübre fiyatlarının yüksek olmasından belirli çeşitlerde azot uygulamasının sınırlı değerler arasında kalması gereklidir (Fontes ve ark., 2010; Baishya ve ark., 2013; Rens ve ark. , 2018). Bazı ülkelerde patates üretimi için önerilen azot gübreleme miktarı 70 ile 330 kg/ha arasında değişmektedir. Ancak optimum azot oranının çeşit ve azot maliyetine bağlı olarak 147 ile 207 kg/ha arasında olduğu bildirilmiştir (Fontes ve ark. 2010). Akpınar ve ark., (2019), tarafından farklı azot dozları uygulanan çalışmada, 20 kg/da azot dozunun ekonomik olarak en uygun olduğu ve bu dozdan daha yüksek bir uygulamanın verime herhangi bir etki etmediği gösterilmiştir. Ahmed ve ark., (2017) ise en yüksek yumru veriminin dört farklı dönemde (dörtte bir olmak üzere dikimden 5 gün, 20 gün, 35 gün ve 50 gün sonra) verilen azot dozlarından elde edildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca Ghiyal ve Bhatia (2018), elde ettikleri araştırma sonuçlarına göre en yüksek toplam yumru veriminin 120 kg/ha azot dozu olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla beraber Workineh ve ark., (2017), 69 kg/ha azot gübreleme oranının en ekonomik ve iyi yumru verimi sağladığını ve aynı koşuldaki ekolojilerde üretim için bu dozun kullanılmasını önermişlerdir. Yapılan diğer çalışmalar da incelendiğinde patates için en uygun azot dozunun 300 ile 400 kg/ha arasında olduğu görülmektedir (Tablo 1). Ancak çalışmaların bölgesel düzeyde olduğu görülmektedir. Bu yüzden patates üretiminde azot gübrelemesi miktarının bölgeden bölgeye değiştiği unutulmamalıdır. Ayrıca en uygun dozun hangisinin olduğu araştırmacılar tarafından belirlenmeli ve buna göre bölgede bulunan çiftçilere tavsiyeler verilmelidir.

Tablo 1. Farklı azot kaynakları ve miktarının patateste verime etkisi.

Azot Kaynağı	Uygulanan Miktar (kg/ha)	Verim (t/ha)	Referans
Amonyum Sülfat	0	32	Fontes ve ark., (2010)
	50	34	
	100	34,7	
	200	36	

	300	35,2	
Amonyum Nitrat	160	30,0	Badr ve ark., (2012)
	220	37,8	
	280	43,7	
	340	47,8	
Amonyum nitrat	0	44,1	Maltas ve ark., (2018)
	80	55,7	
	120	58,5	
	160	61,2	
	200	62,3	
Amonyum Nitrat	0	50,0	Cohan ve ark., (2018)
	50	55,0	
	100	60,0	
	150	62,1	
	200	61,8	
	250	62,6	
Üre	0	11,9	Ayyub ve ark., (2019)
	50	15	
	100	16	
	150	17	
	200	19	
	250	20,6	
	300	15,7	
Amonyum nitrat	0	40	Akpınar ve ark., (2019)
	50	42,9	
	100	44,2	
	150	45,1	

	200	51,4	
	250	49,5	
	300	49	
Amonyum Nitrat	0	45,8	Lombardo ark., (2020)
	140	59,1	
	280	50,8	
Amonyum Nitrat	50	19,2	Elmetwalli ve Elnemr 2020)
	125	23,1	
	200	28,4	
Amonyum Nitrat	0	42,8	Trawczynski (2020)
	50	48,8	
	100	54,8	
	150	53,7	
Üre	0	46,0	Oliveira ve ark., (2020)
	30	51,0	
	70	49,4	
	120	54,4	
	280	45,8	

Sulama ve azot gübrelemenin birlikte verime etkisi

Tarım yapılan arazilerde üretimin artırılması için sulama ve gübrelemenin oldukça dikkatli yapılması önemlidir. Sulama ve gübreleme birbirinin etkinliğini yükselten, istenilen kalite ve miktarda ürün elde edilmesini sağlayan önemli girdilerdir. Sulamanın istenilen düzeyde yapılması gübre kullanımını ve ürün verimini doğrudan etkileyebilmektedir (Arslan, 2018). Azot gibi hareketli besin maddelerinin aşırı uygulanması, fazla sulama ile kök bölgesinin altına sızmaya neden olabilirken, kısıntılı sulama durumunda verimi düşürebilir. Bu nedenle, N gübresinin su bulunma durumuna göre optimize edilmesi gerekir. Modern üretim bitkisel üretimi optimize etmek ve yer altı sularına N sızıntı riskini en aza indirmek için hem N, hem de su kullanımının optimizasyonunu içerir. Su kısıtı küçük yumru oluşumuna ve verimin düşmesine neden olur (Yuan ve ark., 2003; Önder ve ark., 2005). Bu nedenle sulama, kurak bölgelerde patates üretim alanlarının önemli bir bileşenidir ve enerji ihtiyacı ve sınırlı su kaynakları

nedeniyle su kullanımının en üst düzeye çıkarılması çok önemlidir. Bunu başarmanın tek yolu suyu etkin kullanmaktır (Şimşek ve ark., 2005; Ferreira ve Goncalves, 2007). Azot gibi besinler, su stresine karşı etkilidir ve azotun doğru kullanımı, su stresi koşulları altında verimin önemli ölçüde azalmasını önleyebilir. Da Silva ve ark. (2018), sulama yönteminin ve uygulama zamanının patateste yumru verimi ve azot kullanım etkinliğine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada toplam 168 kg/ha amonyum nitrat 56 kg/ha olacak şekilde üç uygulamaya eşit olarak bölünmüştür. Elde edilen sonuçlara göre sulama yönteminin yumru verimi ve azot kullanım etkinliği üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ortalama yumru verimi 32.1 t/ha ve ortalama azot kullanım etkinliği % 41 elde edilmiştir. Azot kullanım etkinliğinin en fazla yumru başlangıcında (% 62) daha sonra çıkış (% 44) ve en düşük dikimde (% 18) olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar çıkışta ve yumru oluşumunda uygulanan azotun, azot kullanım etkinliğini ve yumru verimini artırdığını, ancak azottan daha fazla kayıp yaşansa bile dikim sırasında bir miktar azotun gerekli olduğunu belirtmişlerdir.

2. Sonuç

Patates çeşitleri, büyüme davranışları ve verim potansiyelleri açısından farklılık gösterir ve bu nedenle, her genotipi özellikleri açısından değerlendirmek önemlidir. Bunun yanında patateste istenilen verimi alabilmek için yeterli azot gübrelemesini uygun zamanda ve uygun formda yapmak gerekir. Ayrıca üretimde bölgeye özgü ortaya çıkabilecek biyotik ve abiyotik çevre koşullarının da hesaba katılması gerekir. Gübre ihtiyacı, toprak yapısındaki farklılıklar, toprağın mineral madde içeriği, nem durumu ve çeşit gibi faktörlerden dolayı lokasyonlara göre değişiklik göstermektedir. Patates üretiminde azot diğer besin maddelerinden daha sık ve daha fazla miktarda uygulanır. Bu yüzden azotun büyüme ve verim gerekli bir besin olduğu ve patatesin azot isteği diğer besin maddelerine göre yüksektir. Dolayısıyla patateste uygulanacak azot yönetiminin iyileştirilerek yapılması ürün verimini artıracak fırsatlar sunmaktadır.

Kaynaklar

- Ahmed, N. U., Ferdous, Z., Mahmud, N. U., Hossain, A. ve Zaman, M. A. U. (2017). Effect of split application of nitrogen fertilizer on the yield and quality of potato (Solanum tuberosum). Int J Nat Soc Sci, 4(2), 60-6.
- Akpinar, M., Şahin, C. B. ve Işler, N. (2019). The effects of different nitrogen doses on yield and agricultural properties in early potato farming under the Çukurova. Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 24(1), 37-42.
- Arduini, I., Masoni, A., Ercoli, L. ve Mariotti, M. (2006). Grain yield, and dry matter and nitrogen accumulation and remobilization in durum wheat as affected by variety and seeding rate. European Journal of Agronomy, 25(4), 309-318.
- Arslan, G. E. (2018). Farklı sulama ve azot uygulamalarının şeker otunun (stevia rebaudiana bertoni) verim, kalite parametrelerine etkileri ve spektroradyometrik ölçümlerle ilişkilendirilmesi. Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, s. 7-8.
- Asci, S., Borisova, T., VanSickle, J.J. ve Zotarelli, L. (2012). Risk and nitrogen application decisions in Florida potato production. Southern Agricultural Economics Association Annual Meeting, Birmingham, AL. p. 22, 2012.

- Ayyub, C. M., Haidar, M. W., Zulfiqar, F., Abideen, Z. ve Wright S. R. (2019). Potato tuber yield and quality in response to different nitrogen fertilizer application rates under two split doses in an irrigated sandy loam soi'. Journal of Plant Nutrition, 42:15, 1850-1860.
- Badr, M.A., El-Tohamy, W. A. ve Zaghloul, A.M. (2012). Yield and water use efficiency of potato grown under different irrigation and nitrogen levels in an arid region. Agricultural Water Management, 110, 9–15.
- Baishya, L. K., Kumar, M., Ghosh, M., Ghosh, D. C. (2013). Effect of integrated nutrient management on growth, productivity and economics of rainfed potato in Meghalaya hills. International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology, 6: 69-77.
- Belanger, G., Walsh, J.R., Richards, J.E., Milburn, P.H., Ziadi, N. (2000). Yield response of two potato cultivars to supplemental irrigation and N fertilization in New Brunswick. Am J Potato Res, 77:11–21.
- Burton, D.L., Zebarth, B.J., Gillam, K.M. ve MacLeod, J.A. (2008). Effect of split application of fertilizer nitrogen on N_2O emissions from potatoes. Can J Soil Sci, 88:229–239.
- Cambouris A.N., Zebarth B.J., Nolin M.C. ve Laverdière M.R. (2008). Apparent fertilizer nitrogen recovery and residual soil nitrate under continuous potato cropping: effect of N fertilization rate and timing. Can J Soil Sci, 88:813–825.
- Cambouris, A. N., St. Luce, M., Zebarth, B. J., Ziadi, N., Grant, C. A. ve Perron, I. (2016). Potato response to nitrogen sources and rates in an irrigated sandy soil. Agronomy Journal, 108(1), 391-401.
- Christos D. (2009). Dry matter, nitrogen and phosphorus accumulation, partitioning and remobilization as affected by N and P fertilization and source-sink relation. Eur J Agron 30:129–139.
- Cohan, J. P., Hannon, C., Houilliez, B., Gravoueille, J. M., Geille, A., Lampaert, E. ve Laurent, F. (2018). Effects of potato cultivar on the components of nitrogen use efficiency. Potato Research, 61(3), 231-246.
- Da Silva, A. L. B. R., Zotarelli, L., Dukes, M. D., Agehara, S., Asseng, S. ve Van Santen, E. (2018). Irrigation method and application timing effect on potato nitrogen fertilizer uptake efficiency. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 112(2), 253-264.
- Elmetwalli, A. H. ve Elnemr, M. K. (2020). Influence of deficit irrigation and nitrogen fertilization on potato yield, water productivity and net profit. CIGR Journal, 22(3), 61-68.
- FAO, 2021 (2021). Pototo Crop Database. (http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC) Accessed 25 Ap. 2021.
- Fernandes, A. M., Soratto, R. P. ve Silva, B. L. (2011). Extração e exportação de nutrientes em cultivares de batata: I-macronutrientes. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35(6), pp. 2039-2056.
- Ferreira, T.C. ve Goncalves, D.A. (2007). Crop-yield/water-use production functions of potatoes (Solanum tuberosum L.) grown under differential nitrogen and irrigation treatments in a hot dry climate. Agricultural Water Management 90, 45–55.
- Fontes P. C. R., Braun H., Busato C. ve Cecon P. R. (2010). Economic optimum nitrogen fertilization rates and nitrogen fertilization rate effects on tuber characteristics of potato cultivars. Potato Research, 53: 167-179.

- Gathungu, G. K., Shibairo, S. I., Githiri, S. M., Mburu, M. W. K., Ojiambo, P. S., ve Kidane Mariam, H. M. (2000). Effect of source, time and method of nitrogen application on growth and yield components of potato in Kenya. African Crop Science Journal, 8(4), 387-402.
- Ghiyal, V. ve Bhatia, A. K. (2018). Effect of nitrogen levels and fertigation frequency on the growth parameters and yield of potato tuber (Solanum tuberosum L.) cv. Kufri Bahar. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 7(4), 2064-2067.
- Kavurmacı, Z. (2008). Değişik azot ve fosfor dozları ile pir öldürme tarihleri ve hasat zamanlarının patatesin (solanum tuberosum l.) verim ve verim unsurlarına etkisi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum, s. 2-3.
- Li H., Parent L.E., Karam, A., Tremblay, C. (2003) Efficiency of soil and fertilizer nitrogen in a humid, cool, and acid sod-potato system. Plant Soil 251:23–36.
- Lombarda, S., Pandino, G., Mauromicale, G. Optimizing nitrogen fertilization to ımprove qualitative performances and physiological and yield responses of potato (solanum tuberosum L.). Agronomy, 10(3), 1-17, 2020.
- Maltas A., Dupuis B. ve Sinaj S. (2018). Yield and quality response of two potato cultivars to nitrogen fertilization. Potato Research, 61: 97-114.
- Muleta, H. D. ve Aga, M. C. (2019). Role of nitrogen on potato production: a review. Journal of Plant Sciences, 7(2), pp. 36-42.
- Muthoni, J., ve Kabira, J. N. (2011). Effects of different sources of nitrogen on potato at Tigoni, Kenya. Journal of Soil Science and Environmental Management, 2(6), pp. 167-174.
- Oliveira, R. C., Luz, J., Queıroz, M., Lana, R., Quıntão, M., Silva, J. R. R. D., ve Castoldı, R. (2020). Yield of potato cultivars as a function of nitrogen rates. Revista caatinga, 33(4), 954-963.
- Otieno, H. M. ve Mageto, E. K. (2021). A review on yield response to nitrogen, potassium and manure applications in potato (Solanum tuberosum L.) production. Archives of Agriculture and Environmental Science, 6(1), pp. 80-86.
- Önder, S., Çalıskan, M. E., Önder, D., ve Çalıskan, S. (2005). Different irrigation methods and water stress effects on potato yield and yield component. Agricultural water management, 73(1), 73-86.
- Öztürk, E., Kara, K. ve Polat, T. (2007). Azotlu gübre formları ve uygulama zamanlarının patatesin verimi ile yumru büyüklüğü üzerine etkisi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 4(2), 127-135.
- Rens L.R., Zotarelli L., Rowland D.L. ve Morgan K.T. (2018). Optimizing nitrogen fertilizer rates and time of application for potatoes under seepage irrigation. Field Crops Research, 215: 49-58
- Saravia, D., Farfán-Vignolo, E. R., Gutiérrez, R., De Mendiburu, F., Schafleitner, R., Bonierbale, M. ve Khan, M. A. (2016). Yield and physiological response of potatoes indicate different strategies to cope with drought stress and nitrogen fertilization. American Journal of Potato Research, 93(3), 288-295.
- Singh, H., Sharma, M., Goyal, A. ve Bansal, M. (2015). Effect of nitrogen and sulphur on growth and yield attributes of potato (Solanum tuberosum L.). International Journal of Plant & Soil Science, 9(5), pp. 1-8.
- Souza, E. F., Soratto, R. P., Fernandes, A. M. ve Rosen, C. J. (2019). Nitrogen source and rate effects on irrigated potato in tropical sandy soils. Agronomy Journal, 111(1), 378-389.

- Srek, P., Hejcman, M. ve Kunzov, E. (2010). Multivariate analysis of relationship between potato (Solanum tuberosum L.) yield, amount of applied elements, their concentrations in tubers and uptake in a long-term fertilizer experiment. Field Crops Res, 118:183–193.
- Sun, L., Gu, L., Peng, X., Liu, Y., Li, X. ve Yan, X. (2012). Effects of nitrogen fertilizer application time on dry matter accumulation and yield of chinese potato variety KX 13. Potato Research, 55(3), 303-313.
- Şimsek, M., Tonkaz, T., Kacira, M., Comlekcioglu, N. ve Dogan, Z. (2005). The effects of different irrigation regimes on cucumber (Cucumis sativus L.) yield and yield characteristics under open field conditions. Agricultural Water Management 73, 173–191.
- Trawczynski, C. (2020). The effect of nitrogen fertilization on yield efficiency and quality of tubers potato varieties cultivated in an integrated production system. Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, 288, 15-22.
- Way, P.L. (2007). Development of a functional, widely accepted and adopted bmp program in response to government regulation'. Amer J of Potato Res 84, 39–46.
- Workineh, G. ve Hidoto, G. L. L. (2017). Response of potato (solanumtuberosum l.) to nitrogen fertilizer application at angecha, southern ethiopia. Journal of Natural Sciences Research. Production of Wheat at Angecha Woreda soil and plant analysis. National Soil Research Center, Ethiopian Agricultural Research Organization, Addis Ababa, Ethiopia, 9, 595-598.
- Yuan B.-Z., Nishiyama S. ve Kang Y.H. (2003). Effects of different irrigation regimes on the growth and yield of drip-irrigated potato. Agricultural Water Management, 63: 153–167.
- Zebarth, B.J., Drury, C.F, Tremblay, N. ve Cambouris A.N. (2009). Opportunities for improved fertilizer nitrogen management in production of arable crops in eastern Canada: a review. Can J Soil Sci, 89:113–132.
- Zebarth, B. J., Snowdon, E., Burton, D. L., Goyer, C. ve Dowbenko, R. (2012). Controlled release fertilizer product effects on potato crop response and nitrous oxide emissions under rain-fed production on a medium-textured soil. Canadian Journal of Soil Science, 92(5), pp. 759-769.
- Ziadi N., Grant C., Samson N., Nyiraneza J., Bélanger G. ve Parent L. E. (2011). Efficiency of controlled release urea for a potato production system in Quebec, Canada' Agron J, 103:60–66.

ARCHITECTURE-CIVIL ENGINEERING

Көбікті шыны алу технологиясын оптимизациялау әдістерін тәжірбиелік зерттеулерді салыстыру.

Құдайбергенова Әсемгүл Жанабергенқызы
Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ
aseka96.96@mail.ru

Реферат: Бұл статьяда қолданыстағы және жаңадан салынатын кәсіпорындардың энергия тиімділігін арттыру жөніндегі іс-шараларды жүзеге асыру құрылыс нысандарын жылу оқшаулау үшін бәсекеге қабілетті жылу оқшаулағыш материал - шыны қалдықтары мен тау жыныстары негізінде алынған көбікті шыны туралы айтылады. Қазіргі уақытта барлық дамыған елдерде көбікті шыны өте танымал құрылыс және техникалық материал болып табылады , оған деген сұраныс тек азаматтық құрылыста ғана емес, сонымен қатар өнеркәсіптік құрылыстың барлық салаларында құрылыс-монтаждау жұмыстарының көлемінің артуымен бірге артып келеді.

Қазақстанда жылу оқшаулау үшін негізінен әкелінетін минералды мақта және тақтайша бұйымдары және көбіктенетін синтетикалық материалдар, мысалы, полистирол, пеноизол және басқа да жергілікті өндірістік материалдар көрші аймақтардан әкелінеді. Бұл арзан материалдар мен бұйымдар жақсы жылу оқшаулағыш қасиеттерімен және төмен тығыздығымен ерекшеленеді, бірақ қысқа мерзімді және өртте қауіпті, әсіресе ағаш ғимараттарды жылыту үшін немесе желдетілетін қасбеттерде қолданған кезде.

Статья барысында Россомагина А.С.,Китайгородский И.И., Кешишян Т.Н., Кетов А.А., Пузанов И.С., Дамдинова Д.Р. ғылыми зерттеу жұмыстары қарастырылды. Олардың жасаған тұжырымдамаларын салыстыра отырып, А.С. Россомагина-ның шыны сортының немесе сортталмаған шыны қолданудың алынатын көбікті шыны қасиеттеріне айтарлықтай әсер етпейтін эксперимент нәтижелеріне , сондай-ақ Д.Р. Дамдинова мен П.К. Хардаева-ның көбікті шыныға эффузивті тау жыныстарын қолдану тиімді әрі энергия шығынының аз болуына байланысты статьяларына сүйене отырып, осы әдісті Қазақстанда жүзеге асыруға болатындығы айтылды. Біріншіден, қазіргі кезде қолданатын материалдардан бірқатар қасиеттері бойынша (беріктігі, отқа төзімділігі) экологиялық таза өнім; екіншіден, энергияны үнемдеу талаптарына сай сенімді жылу қорғанысын қамтамасыз ету үшін бәсекеге қабілетті жылу оқшаулағыш материал; үшіншіден, шыны қалдықтарын кәдеге жарату және экологиялық жағдайды жақсарту бойынша мәселелер қатарын шешеді.

Ачкыч Сөздөр: Шыны қалдықтары, Эффузивті тау жыныстары, Көбікті шыны, Термоөндеу, ұнтақтау

Заманауи құрылыста қолданылатын жылуоқшаулағыш материалдардың ішінде көбікті шыны жоғары жылуоқшаулағыш көрсеткіштерімен қатар отқа шыдамдылығымен, қаттылығымен, экологиялық қауіпсіздігімен және шексіз қызмет көрсету уақытымен ерекшеленетін әмбебап материал болып табылады.

Көбікті шыны өндірісінің классикалық технологиясы келесідей: силикатты шыны мөлшері 80 мкм аз бөлшектерге дейін ұнтақталады, көміртекті немесе карбонатты типті көбіктендіруші қоспамен араластырылып, термоөңдіруге ұшырайды.

750-850 °C температурада шыны бөлшектері күйдіріледі де, жүйеде газ бөлінуі іске асады, осы жағдайда қажетті тұтқырлық пен иілгіштікке ие композиция көбіктендіріледі. Көбіктендірілген шыны күйдіріледі, суытылады және қажет болған жағдайда өнімнің қажет форма қабылдауына дейін өңделеді (Сур. 1).



Сур. 1. Блокты және түйіршектелген көбікті шыны

Технологияның қарапайымдылығы мен айқындылығына қарамастан сапасы жоғары көбікті шыны өндіру технологиясы қымбат, көп ғылымды қажет ететін әрі техникалық қиын тапсырма. Оның себебі шикізатты өндірудің сапасына және көбіктендіру режимдерінің тұрақтылығын қамтамасыз етуге деген жоғары талаптар, өндіріс кезіндегі процесстердің күрделілігі, құрылғылардың айтарлықтай көп энергия сыйымдылығы болып табылады.

Көбікті шыны материалдары өндірісінің отандық тарихы ескірген ғылыми және технологиялық база тіпті сұранысқа ие өнімдер өндірісінің құлауына және экономиялық тиімсіз болуына алып келетіндігін көрсетті. Қазіргі таңда көбікті шыны технологиясын жетілдірудің мүмкін жолдарын зерттеу жұмыстары қарқынды түрде атқарылып жатыр. Соның ішінде алынатын көбікті шыны сапасын жақсартуға және оны өндіру технологиясын арзандатуға мүмкіндік беретін бірнеше негізгі бағытты атап өтуге болады:

- әр түрлі шыны түрлері мен шыны күлшелерін, жергілікті тау жыныстарын қолданатын шикізат қолжетімділігін айтарлықтай арттыратын, сонымен қатар шикізат құнын төмендететін шикізат базасын кеңейту;

- өндіріс параметрлерін кең диапозанда реттеуге мүмкіндік беретін шихтаны физикалық және химиялық модификациялау;

- дайын көбікті шыны қасиеттері мен өндіріс параметрлерін анықтайтын әр түрлі көбіктендіруші әдістерді қолдану;

- жылу шығынын максималды түрде азайту үшін қолданылатын, сонымен қатар барлық физика-химиялық процесстердің тұрақты жүруіне мүмкіндік беретін күйдіру мен көбіктендірудің жылулық режимдерін оптимизациялау. [□]

Жоғарыда аталып өтілген өндірісті жетілдіру бағыттарының әрқайсысы барлық технологиямен тығыз байланыста екендігін және технологияны толық қарастырусыз қолданыла алмайтындығын түсіну қажет. Көбікті шыны материалдары өндірісі мәселелеріне қатысты шығарылған басылымдар мен еңбектерді анализдай отырып, авторлардың осы мәселеге қатысты әр түрлі бағыттарын көруге болады.

С.И. Пузанов, А.С. Россомагина сияқты авторлар легі шыны қалдықтарын көбікті шыны өндірісі кезіндегі негізгі шиказат көзі ретінде қарастырады, экологиялық, экономикалық тиімділігін және технологиялық мүмкіндігін атап өтеді. Олардың келтірген ақпараттары шыны қалдықтарын өзіне тән физика-химиялық қасиеттерге ие, қоры айтарлықтай жеткілікті, біртектілігі жоғары жеке минералды шикізат ретінде қарастыруды көздейді. [□]

Төменгі 1 кестеде А.С. Россомагиннің шыны сортының, немесе сортталмаған шыныны қолданудың алынатын көбікті шыны қасиеттеріне айтарлықтай әсер етпейтіндігін көрсететін эксперимент нәтижелері көрсетілген. [□]

Кесте 1.

Шыны түрі	Көбікті шыны тығыздығы	Терезе шынысынан жасалған көбікті шынымен салыстырғандағы тығыздығы, %
Мөлдір	255	91
Қоңыр	270	96
Жасыл	260	93
TV түтіктері	240	86
Терезе шынысы	280	100

Кестеде көрсетілгендей көбікті шыны тығыздығы шынының әр түрлі түрін қолданғанына байланысты 15% аралықта ғана өзгереді, ол қымбатқа түсетін шыны қалдықтарын сортқа бөлу операциясынан бас тартуға мүмкіндік береді. Осындай тұжырымға басқа да авторлар келеді. Сонымен қатар олар өз еңбектерінде сортталмаған шыны қалдықтарын негізгі шикізат көзі ретінде қарастыратын әр түрлі бизнес пландар мен технологиялық схемалар келтіреді.

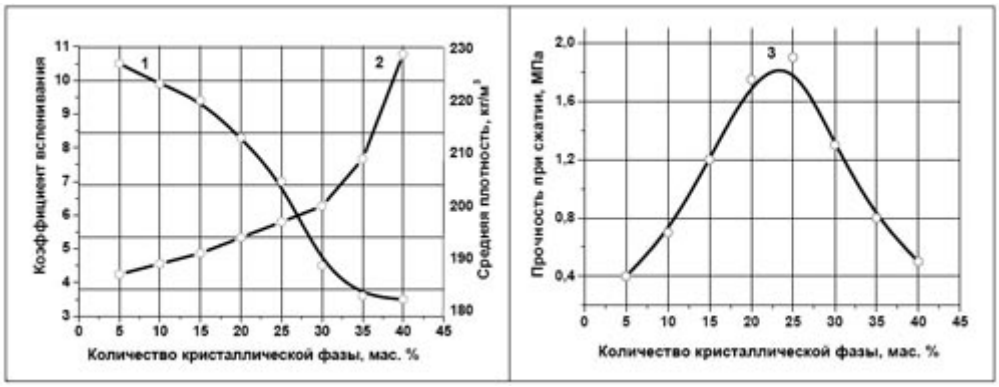
Көбікті шыны өндірісі үшін шикізат көзін кеңейтудің басқа да бағыты бар, ол жергілікті тау жыныстарын қолдану. Бұл идея жаңадан шыққан идея болып саналмайды, және де И.И. Китайгородского, Т.Н. Кешишян сияқты авторлардың еңбектерінде қарастырылған. Бірақ та тау жыныстарын шикізат көзі ретінде қолдану кейбір қиындықтармен іске асады: шихтаның химиялық құрамы мен құрылымдарын басқару күрделілігі, стекломасса синтезінің қажеттілігі. [□]

Шынының жоғары температурада қайнату тау жыныстары негізіндегі стекломасса біркелкілігін алуға мүмкіндік береді, бірақ та сонымен қатар көбікті шыны технологиясын күрделендіріп, қымбаттатады, өз кезегінде өндіріс тиімділігін азайтады.

Д.Р. Дамдинова мен П.К. Хардаева статьяларында шихта көбіктендірілуі жоғары температуралы пісірілусіз жүзеге асатын әдіс көрсетілген. Оның негізінде шыны қалдықтары мен табиғи минералды шикізатты комплексті қолдану әдісі мен қайнатуды, көбіктендіруді, және шыны массасының кристалдануын тездететін

қоспаларды қолдану жатыр. Басқа да эффузивті тау жыныстарын механоактивациялау кезіндегі энергия шығынының өсуі айтарлықтай көп емес. Жоғарыда көрсетілген жағдайларды ескере отырып, перлит, нефелинды сиенит, базальт сияқты жергілікті тау жыныстарын қолдану тиімді болып саналады. [□]

Бастапқы шыны массасын қайнату мәселесі бойынша басқа да шешімдер О.В. Казьмин еңбегінде ашығырақ көрсетілген. Оның негізі шыны массасын төменгі температурада өңдеу әдісіне негізделеді, және өндірістің энергия шығынын төмендетуге мүмкіндік береді. Негізгі шикізат көзі кремний диоксидті және алюмосиликатты материалдар (кварцты құмдар, маршалит, диатомит, опока, цеолит, перлит, ТЭЦ шлактары) болып табылады. Осындай шикізат көздерінің төменгі температуралы синтезге және одан кейінгі көбікті шыны өнімін алуға жарамдылығы бойынша критерийлер шығарылған, ұсақ түйіршікті диспенсерлі шихталардың ерекшеліктері зерттелген, шихталардағы кристаллдық фазалардың мөлшері мен санына байланысты көбікті шынының физика-химиялық қасиеттерінің тәуелділігі зерттелеген (Сур. 2). [□]



Сур. 2. Композицияға енгізілген кварц мөлшеріне байланысты көбіктену коэффициенті (1), тығыздығы (2), беріктігі (3)

Көбікті шынының классикалық өндірісінің негізгі негативті факторларының бірі болып түйіршікті диспенсерлі ұнтақтың қызуы болып табылады. Диспенсерлі ұнтақ қызу барысында, қасиеттері өзгеріске ұшырап, қосымша экологиялық және технологиялық тапсырмаларға алып келеді. Жоғарыда аталған жағдай себебінен түйіршектелген материалды термоөңдеу қатты құрылымды материалды термоөңдеуге қарағанда энергия шығыны бойынша шығынға көбірек ұшыратады. Сонымен қатар көбікті шынының классикалық өндіріс әдісі металл формалар мен шихтаның жылжып отыруын қажет ететін отқа төзімді лентаны қажет етеді, ол жылу шығынына алып келеді және өндірістің жалпы металл массасы қажеттілігін арттырады.

Блокты, тақтайлы және мүсінді көбікті шыны өнімдерін тығыздалған брикетті шихта арқылы формасыз алу әдісі баяғыдан белгілі, бірақ оның металл қажеттілігінің аз мөлшері, энергия шығынының төмендігі сияқты қасиеттеріне қарамастан бұл әдісті өндірісте қолдану бойынша зерттеулер жоқ. Бұл әдіске туындаған кейбір қызығушылықтарды Н.С. Кулаева және М.С. Гаркави еңбектерінен байқауға болады. [□]

Әлемдік тәжірбие көбікті шыныны блок түрінде қолданудың әрдайым тиімді емес екенін көрсетеді. Кейбір жағдайларда көбікті шыны гравий немесе щебень түрінде қажет, мысалға толтырғыш жылуоқшаулағыш материал ретінде немесе бетон қоспасы ретінде. Осындай материал өндірісі блокты көбікті шыны өндірісіне қарағанда технологиялық түрде неғұрлым жеңіл әлі арзанырақ. Көбікті шыны айналасындағы барлық заманауи зерттеулер осындай формадағы материалдарды өндіру әдістерін зерттейді және де көптеген биснес жоспарлар мен жобалар тек осы тектес материалдарды өндіруге негізделген.

Шынымассасының көбіктенуіне судың әсері бойынша заманауи зерттеулер қызығушылық тудырады. Суды кремний қышқылының геліне қосу мен оның көбіктену процессіне қатысы И.И. Китайгородский мен Т.Н. Кешишян еңбектерінде де көрсетілген, бірақ оның тәжірбиелік жүзде іске асуына аса назар аударылмаған. Өзінің кеңінен қолданыс табуын ол А.А. Кетов еңбектерінде жүзеге асырды, ол бөлшектер бетінде наномөлшерлі гельді қабаттың пайда болуына алып келеді. Қалыңдығы 120 нм дейінгі осындай қабаттың болуы көбіктендірушінің шыны бөлшектерінде бірқалыпты таралуына мүмкіндік береді, жүйе беріктігі өсуіне оң әсерін тигізеді. Алынған өнім біркелкі жетілдірілген микрокөбікті құрылымға, төмен тығыздыққа және жоғары беріктілікке ие болады, технология негізгі шикізат көзі ретінде төмен сапалы шыныны және сортталмаған шыны қалдықтарын қарастырады. [□]

Көбікті шыны өндірісі кезіндегі маңызды инженерлік тапсырма болып өнімді көбіктендіру және күйдіру кезіндегі тиімді температуралық режимді таңдау болып табылады. Таңдалған режим шыны массасында барлық физика-химиялық процесстердің жүріп өтуіне, сонымен қатар жылу мен уақыт шығынының неғұрлым аз болуына мүмкіндік беруі қажет. Тиімді режимді таңдау қиыншылығы пеш бөліктері мен шыны массасындағы температура бойынша дұрыс ақпарат алу қиыншылығымен көрсетіледі. Шихта, яғни көбіктендірілген шыны массасы төмен жылуөткізгіштікке, көлемі бойынша әр түрлі жылу қасиетіне ие.

Қазіргі уақытта барлық дамыған елдерде көбікті шыны өте танымал құрылыс және техникалық материал болып табылады, оған деген сұраныс тек азаматтық құрылыста ғана емес, сонымен қатар өнеркәсіптік құрылыстың барлық салаларында құрылыс-монтаждау жұмыстарының көлемінің артуымен бірге артып келеді .

АҚШ (Pittsburg Corning), Солтүстік Америка, Бельгия, Германия, Жапония, Қытай және Чехия өндірістік және қайта өңдеу қондырғылары бар әлемдегі көбікті шыныны ең ірі өндірушісі болып табылады. Көрші мемлекеттерден Ресей Федерациясында көбікті шыныны тәжірибелі өндірісі тек Томск, Воронеж және Белгород қалаларында бар. Ал, біздің Қазақстанда көбікті шыны өндірісі іс жүзінде жоқ. Дегенмен, жоғарыда келтірілген зерттеулерді қарай отырып, әзірленген технологияның басты артықшылығы – бұл жергілікті шикізаттың кең спектрін пайдалану мүмкіндігі, мысалы, Оңтүстік, Батыс Қазақстан облыстарында өнеркәсіптік көлемде көбікті шыны өндірісін дамыту үшін эффузивті жыныстар (перлиттер, нефелин сиениттері,известняк және базальттар) қорлары жеткілікті.

Бүгінде минералды ресурстардың келесі түрлері өндіріледі:

Базальт өндіру зауыты Ақтөбе облысының Хромтау қаласында орналасқан Дуберсай кен орнының базальт жыныстарын қайта өңдеуді жүзеге асырады. Кен орны силур дәуіріндегі диабаздармен ұсынылған. А+В+С1 болжамды қорлары 10,8 млн. тоннаны құрайды [□]. Сиенит, диорит, гранит Жамбыл облысынан 55 км орналасқан Шу қаласында, известняк – Маңғыстау облысының солтүстік батысында 8 км-лік Жетібай елді мекенінде орналасқан [□].

Соңғы оңжылдықта шыққан көбікті шыны өндірісі тақырыбына арналған көптеген басылымдар мен ғылыми жұмыстар оның ғылыми базасының кеңейгендігін көрсетеді. Сонымен қатар кәсіпкерлердің заманауи перспективті материал өндірісіне деген қызығушылықтарының артуын да атап өтуге болады. Қазіргі таңда негізгі мақсат отандық көбікті шыны өндірісін қолға алып, максималды кеңейтіп, шетелдік нарыққа тәуелсіз өндіріс көздеріне қол жеткізу болып табылады.

Жоғарыда жасаған тұжырымдамаларды салыстыра отырып, А.С. Россомагинаның шыны сортының немесе сортталмаған шыны қолданудың алынатын көбікті шыны қасиеттеріне айтарлықтай әсер етпейтін эксперимент нәтижелеріне , сондай-ақ Д.Р. Дамдинова мен П.К. Хардаеваның көбікті шынығa эффузивті тау жыныстарын қолдану тиімді әрі энергия шығынының аз болуына байланысты статьяларына сүйене отырып, осы әдісті Қазақстанда жүзеге асырған дұрыс деп санаймын.

Қазақстанда жылу оқшаулау үшін негізінен әкелінетін минералды мақта және тақтайша бұйымдары және көбіктенетін синтетикалық материалдар, мысалы, полистирол, пеноизол көрші аймақтардан әкелінеді немесе импортталады. Бұл арзан материалдар мен бұйымдар жақсы жылу оқшаулағыш қасиеттерімен және төмен тығыздығымен ерекшеленеді, бірақ қысқа мерзімді және өртте қауіпті, әсіресе ағаш ғимараттарды жылыту үшін немесе желдетілетін қасбеттерде қолданған кезде. Бұл проблеманы шешудің бір жолы, әрі жер қойнауымыздың тау жыныстарына бай болуы - Қазақстанда шағын аса қымбат емес көбікті шыны өндірісін қолға алу керектігін алға тартады. Ол үшін келесідей көбікті шыны технология тізімін ұсынамын:

1. уатқыш учаске - майда дисперсті ұнтақтарды алу мақсатында компоненттерді алдын ала ұнтақтау;
2. илеу-қалыптау бөлімшесі-ұнтақтарды құрғақ араластыру, сілтілі ерітіндіде ерітіп және шикізатты қалыптау;
3. термиялық бөлімше-шикізаттарды гидротермиялық өңдеу, дайын бұйымдарды күйдіру және салқындату;
4. дайын өнімді жіктеу, сұрыптау және орау учаскесі.

Қорытындылай келе, бұл жобаның іске асуы келесідей нәтижелерді береді:

- ғимараттардың, құрылыстардың және заманауи энергияны үнемдеу талаптарына сай сенімді жылу қорғанысын қамтамасыз ету үшін бәсекеге қабілетті импортты алмастыратын жылу оқшаулағыш өнімдерді өндіру;
- қазіргі кезде қолданылатын материалдардан бірқатар қасиеттері бойынша (беріктігі, био және отқа төзімділігі) жоғары экологиялық таза өнім шығару;

- шыны қалдықтарын, оның ішінде демеркуризацияланған шыны қалдықтарын кәдеге жарату және жинақталған тұрмыстық қатты қалдықтар (ТҚҚ) көлемін азайту арқылы экологиялық жағдайды жақсарту;
- жаңа жұмыс орындарын құру және жоғары және орта кәсіптік оқу орындары түлектерінің жұмыспен қамтылуын қамтамасыз ету;
- барлық деңгейдегі бюджеттердің кіріс бөлігін ұлғайту.

Сонымен қатар, саланың әмбебап жабдықтармен зауытты жабдықтау болжанатын құрылыс материалдары ілеспе өнімдердің кең ассортиментін: құрғақ құрылыс қоспаларын (ҚҚҚ), ісінген минералды толтырғыштарды, сөндірілмеген әк және т.б. өндіретін болады, бұл инвестициялық жобаны іске асыру шеңберінде ұйымдастырылатын кәсіпорынның өмір сүру жағдайының бірі болып табылады.

Қолданылған дереккөздер:

- Китайгородский И.И., Кешишян Т.Н. Пеностекло: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1953. - 217с.
- Опыт производства пеностеклянных материалов из стеклобоя / Кетов А.А., Пузанов И.С., Саулин Д.В. // Строительные материалы. – 2007. - №3.
- Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стёкол при утилизации стеклобоя / Кетов П.А., Корзанов В.С., Пузанов С.И. // Строительные материалы. – 2007. - №4.
- Нанотехнологии при производстве пеностеклянных материалов нового поколения / Кетов А.А. // Строительное ревью. – 2010. - №1.
- Россомагина А.С. Разработка технологии гранулированного пеностекла из стеклобоя [Текст]: дис. … канд. техн. наук : 05.23.05 : защищена 22.01.04 : утв. 15.07.04 / Россомагина Анна Сергеевна. — Челябинск, 2004. — 139 с.
- Яшуркаев Т.В. Рациональные режимы в технологии пеностекла на основании моделирования процесса термообработки [Текст]: дис. … канд. техн. наук : 05.17.11 : защищена 16.03.07 : утв. 29.07.07 / Яшуркаев Тимур Владимирович. — Белгород, 2007. — 183 с.
- Дамдинова Д.Р. Технологические приёмы получения пеностекол с регулируемой поровой структурой / Д.Р. Дамдинова, П.К. Хардаев // Строительные материалы: научно-технический и производственный журнал – 2007. - № 3. – С. 68.
- Кетов А.А. Нанотехнологии при производстве пеностеклянных материалов нового поколения / А.А. Кетов // Нанотехнологии в строительстве: Строительно Ревью – 2010. - № 1. – С. 8-9.
- http://www.sbsgroup.kz/katalog/ob_sbs_group/too_bazalt_a-96/
- https://ru.wikipedia.org/wiki/

Asidik Pomza İle Üretilen Alkali İle Aktive Edilmiş Hafif Harçların Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri

Mustafa Sarıdemir[1], Serhat Çelikten[2], Günay Ayaydın[1]
[1]İnşaat Mühendisliği Bölümü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
[2]İnşaat Mühendisliği Bölümü, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye
msdemir@nigde.edu.tr

Özet: Bu çalışmada, alkali ile aktive edilmiş yüksek fırın cüruflu hafif harçların fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Harçlarda aktivatör olarak %98 saflıkta katı formda NaOH kullanılmıştır. Tüm karışımlarda, bağlayıcı miktarı 500 kg/m3 ve su-bağlayıcı oranı 0.5 olarak alınmıştır. Kapadokya bölgesinden temin edilen asidik pomza agregası ile üretilen hafif taze harç özelliklerinden yayılma ve taze birim ağırlık deneysel olarak belirlenmiştir. Daha sonra kalıplara yerleştirilen taze harç numuneleri bir gün sonra kalıptan çıkartılmıştır. Kalıplardan çıkarılan numuneler 105 ºC sıcaklıktaki etüvde 48 saat süre bekletildikten sonra poşet içerisinde deney gününe kadar kür edilmiştir. Bu numuneler üzerinde 7, 28, 56 ve 91 gün sonra sertleşmiş hafif harç özelliklerinden sertleşmiş birim ağırlık, eğilme dayanımı ve basınç dayanımı değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları, alkali ile aktive edilmiş hafif harç üretilebileceğini göstermiştir. Ayrıca, en yüksek mekanik özellikler en düşük NaOH içeriği ile üretilen harçlarda görülmüştür.
Anahtar Kelimeler: Alkali, Hafif harç, Yüksek fırın cürufu, Asidik pomza

1. Giriş

Portland çimentosu üretimi esnasında yüksek miktarda yakıt tüketilmesinin ve CO2 emisyonunun temel sebebi, sentezlenmesi istenilen yüksek CaO içeriğidir. Ayrıca Portland çimentosu üretimi için kullanılan hammaddeler nedeniyle de doğal yapı tahrip edilmektedir. Mevcut doğal yapıyı korumak ve zarar vermemek açışından geleneksel çimentoya alternatif bağlayıcılar üzerinde çalışmak oldukça önemlidir. Silikat içeriğine sahip olan ancak tek başlarına su ile bağlayıcılık özellik göstermeyen malzemelerin aktivasyonu ile alternatif bağlayıcı üretimi, sağladığı yararlar dolayısıyla son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Üretimleri esnasında sağladıkları enerji tasarrufları, ekonomik oluşları ve çevresel duyarlılıklarının yanı sıra geleneksel Portland çimentosuna kıyasla bu bağlayıcılar, dış ortam etkilerine dayanıklılık bakımından genellikle daha üstündür (Pacheco vd., 2008a, 2008b; Roy, 1999; Teoreanu vd., 2005).

Yüksek fırın cürufu (YFC) ve uçucu kül gibi endüstriyel atıkların alkalilerle aktivasyonu, Portland çimentosu kullanılmadan alternatif bir bağlayıcı üretimine yönelik yapılan çalışmalar içerisinde en ilgi çekenidir. Bir malzemenin alkalilerle aktive edilebilmesi için teorik olarak içerisinde silika ve alümina içermesi yeterlidir. Günümüze kadar yapılan araştırmalarda kaolinitik killer, metakaolin, uçucu kül, YFC ve bu malzemelerin karışımları alkalilerle aktive edilerek bağlayıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Alkalilerle aktive edilen bağlayıcıların mekanik dayanım özellikleri alüminosilikat malzemelerin yapısına bağlıdır. Doğal malzemeler ile daha düşük dayanımlı ürünler elde edilirken, daha yüksek dayanımlı ürünler uçucu kül, YFC ve metakaolin gibi kalsine malzemelerin kullanılması ile elde edilebilmektedir. Alkali aktivasyon reaktivitesi de puzolanik aktivite de olduğu gibi amorf alüminyum ve silis içeriğine bağlıdır (Pacheco vd., 2008b).

Hafif agrega kullanılarak üretilen hafif betonlar, azalmış ölü yük, depreme karşı dayanıklılık, ekonomiklik, ısı ve ses yalıtımı ve yangına karşı dayanıklılık gibi üstünlüklere sahip betonlardır (Düzgün, 2001). Hafif beton üretiminde kullanılan doğal hafif agregalar içerisinde en yaygın olarak kullanılanı pomzadır. Pomza, volkanik faaliyetler esnasında çok yüksek sıcaklık ve basınç etkisi altında eriyik halde bulunan magmanın, yeraltından atmosfer katmanlarına doğru püskürmesi anında ani olarak ısı kaybetmesi ve içerisinde muhteva ettiği çeşitli gazların dışarı çıkması sonucunda kristalleşmeye fırsat bulamadığı için çok gözenekli bir yapıya kavuşan piroklastik bir kayaç türüdür. Pomzanın, düşük yoğunluğu, yüksek ısı ve ses izolasyonu, iklimlendirme özelliği, pürüzlü yüzeyinin kolay sıvanabilirliği, deprem yükü etkisi altındaki elastikiyeti ve diğer agregalara göre daha ekonomik olması gibi avantajlarından dolayı inşaat ve yapı endüstrisi sektörlerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Davraz, 2001).

Yüksek fırın cürufunun alkaliler ile aktivasyonu üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunluğu normal birim ağırlığa sahip harç ve betonlar üzerinedir (Elahi vd., 2020). Bununla birlikte, alkali ile aktive edilmiş hafif harçların özelliklerinin araştırılması da önemlidir. Bu çalışmada, YFC NaOH ile aktive edilmiş ve asidik pomza agregaları kullanılarak hafif çimentosuz harçlar elde edilmiştir. Elde edilen harçların taze, sertleşmiş ve mikroyapı özellikleri ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma kapsamında hafif ince agrega olarak kullanılan asidik pomza agregası Nevşehir Mikromin Maden San. Ve Tic. A.Ş.'den 8-16 mm elek aralığında temin edilmiş olup Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan kırıcıdan geçirilerek boyutu küçültülmüştür. Kırıcıdan geçirilen pomza agregaları 2 mm'lik elekte elenmiş ve TS EN 196-1 (2009) standardında Referans Kumu'nun tane büyüklüğü dağılımı için belirtilen sınırlar korunmuştur. Bu çalışmada kullanılan YFC, İskenderun Demir Çelik Fabrikasının bir atığıdır. Yüksek fırın cürufunun özgül ağırlığı 2.87 olup, özgül yüzey alanı 5220 cm^2/gr'dır. Deneysel çalışmalarda kullanılan pomzanın özgül ağırlığı 2.41'dir. Pomzanın ve yüksek fırın cürufunun kimyasal kompozisyonları Tablo 1'de sunulmuştur.

Bu çalışma kapsamında öğütülmüş granüle yüksek fırın cürufunu aktive ederek yenilikçi bir bağlayıcı elde etmek için alkali aktivatör olarak kullanılan sodyum hidroksit (Na(OH)), Kocaeli Koruma Klor Alkali San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan Na(OH) beyaz renkte ve pul şeklindedir. Ayrıca, harç karışımlarında kullanılan su, Niğde Belediyesine ait şehir şebekesinden sağlanan içme suyudur.

Tablo 7 Pomzanın ve yüksek fırın cürufunun kimyasal kompozisyonu (%)

Oksit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	TiO_2	MgO	KK
Pomza	63.37	15.50	5.04	3.39	2.80	1.50	0.82	0.17	6.79
YFC	39.39	11.52	1.24	-	36.64	-	-	6.78	2.29

KK: Kızdırma Kaybı

Bu deneysel çalışma kapsamında oluşturulan harç karışımları Tablo 2'de sunulmuştur. Suda çözünen Na(OH)'in mol miktarına bağlı olarak 7 farklı karışımda harç numuneleri üretilmiştir. Karışımlarda sabit olarak 500 gr YFC ve 250 gr su kullanılmıştır.

Tablo 2 Harç karışımları için malzeme miktarları (3 adet prizmatik numune için)

Karışım Kodu	YFC (gr)	Pomza (gr)	Na(OH) (gr)	Su (gr)
8M	500	600	80	250
10M	500	600	100	250
12M	500	600	120	250
14M	500	600	140	250
16M	500	600	160	250
18M	500	600	180	250
20M	500	600	200	250

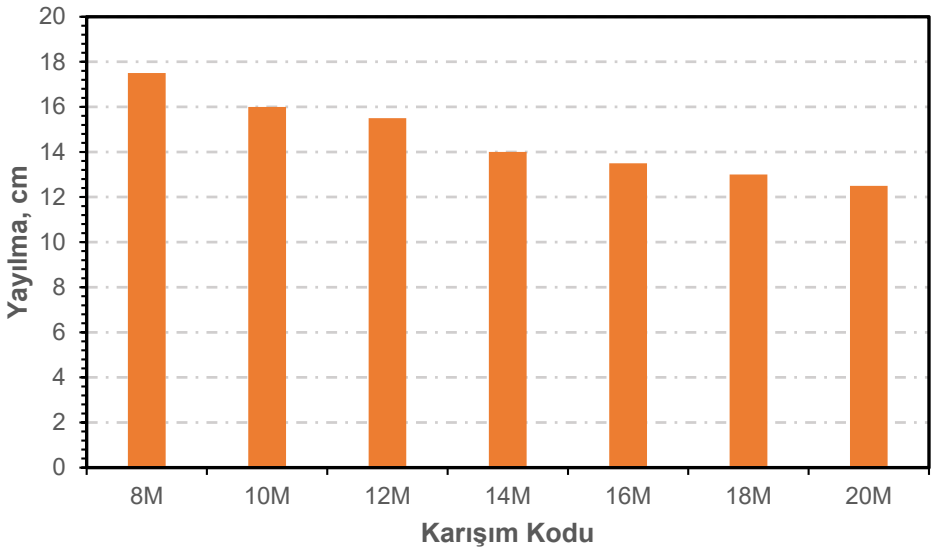
Harç karışımları hazırlanırken ilk önce alkali aktivatör (Na(OH)), 60 ºC ısıtılmış karışım suyunun belli bir kısmında çözdürülmüştür. Mobil hazneli ve yukardan karıştırıcılı harç mikserine sırasıyla pomza, YFC, su ve aktivatör eklenmiştir. Karıştırma işlemlerinden sonra her bir karışımın yayılma ve taze birim ağırlık değerleri belirlenmiştir. Karıştırılan harç numuneleri 40x40x160 mm boyutlarındaki prizmatik kalıplar yağlandıktan sonra, bu kalıplara 3 aşamada titreşim sehpası ile sıkıştırma uygulanarak yerleştirilmiştir. Kalıplara yerleştirilen numuneler poşetlere konulduktan sonra bir gün laboratuvar ortamında bekletilmiştir. Numuneler 24 saat sonra kalıptan çıkartılmıştır. Kalıplardan çıkartılan numuneler poşet içerine yerleştirilerek 105 ºC sıcaklıktaki etüvde 48 saat bekletildikten sonra laboratuvar ortamında deney gününe kadar poşet içerisinde kür edilmişlerdir.

Harç numuneleri üzerinde önce sertleşmiş birim ağırlık değerleri belirlenmiştir. Daha sonra eğilme dayanımı değerleri üç nokta eğilme deneyi uygulanarak belirlenmiştir. Basınç dayanımı değerleri eğilme testinde ikiye bölünmüş numunelerin alt ve üst yüzeyine 40x40 mm çelik plakalar yerleştirilerek belirlenmiştir. Dayanım deneyleri TS EN 1015-11 (2007) standardına uygun olarak yapılmıştır.

3. Bulgular

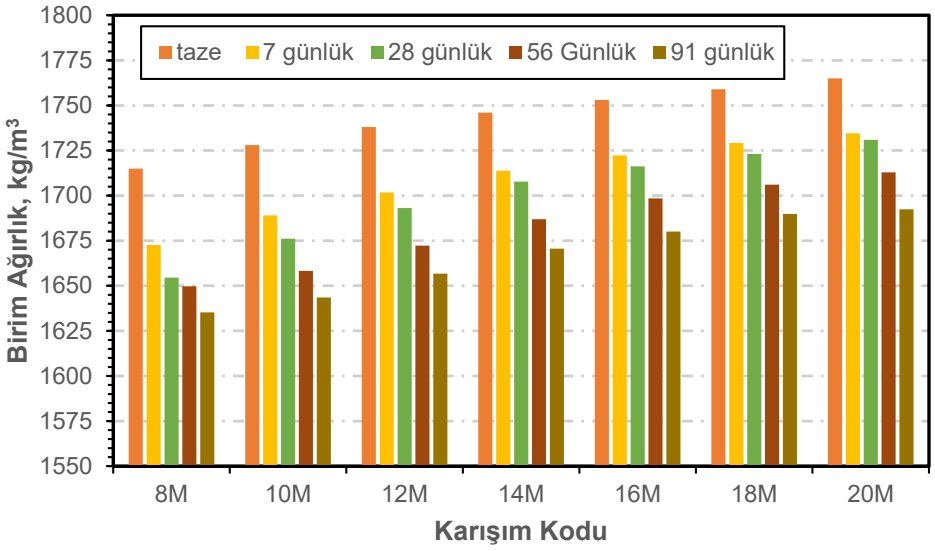
Alkali ile aktive edilmiş hafif harçların yayılma değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Yayılma değerleri bu şekilden de görüldüğü gibi 12.50 cm ile 17.50 cm arasında değişmektedir. Yüksek fırın cürufunun bağlanmasında kullanılan alkali aktivatör (Na(OH)) yayılma değerlerini azaltmıştır. Dahası yüksek fırın cüruflu hafif harçların bağlanmasında kullanılan aktivatör miktarı arttıkça (Na(OH) miktarı arttıkça) yayılma değerlerinin

azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi Na(OH) miktarının artmasıyla YFC daha hızlı aktive olmuş ve daha erken bağlayıcılık özelliği göstermiştir.



Şekil 7. Harçların yayılma değerleri

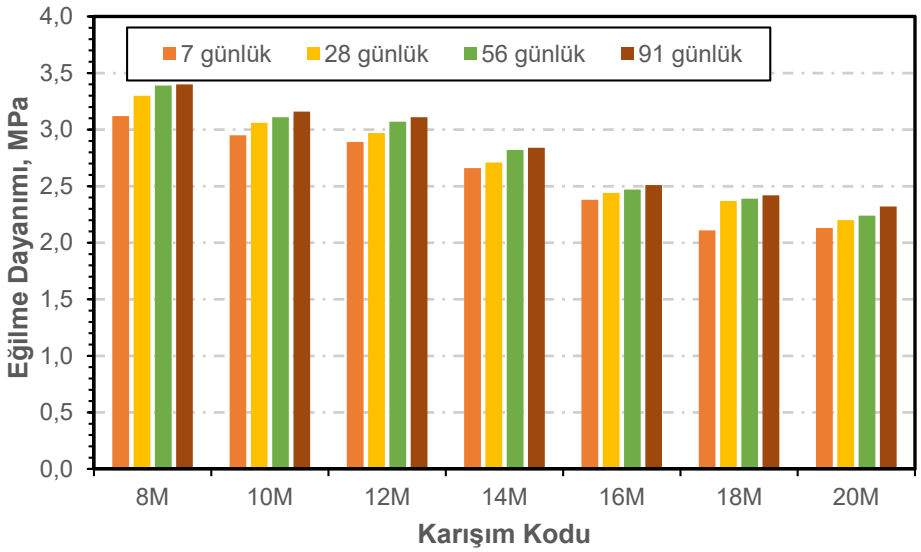
Alkali ile aktive edilmiş yüksek fırın cüruflu hafif harçların taze ve sertleşmiş birim ağırlık değerleri Şekil 2'de sunulmuştur. Harçların taze birim ağırlık değerleri yaklaşık olarak 1672 kg/m^3 ile 1734 kg/m^3 arasında değişmiştir. 7 günlük sertleşmiş birim ağırlık değerleri ise 1654 kg/m^3 ile 1730 kg/m^3 arasında elde edilmiştir. Kür yaşı ile harçların birim ağırlıklarında azalma görülmüştür. Ayrıca, alkali aktivatör kullanılan numunelerde Na(OH) miktarı arttıkça buna bağlı olarak birim ağırlığın da arttığı görülmüştür.



Şekil 2. Harçların taze ve sertleşmiş birim ağırlıkları

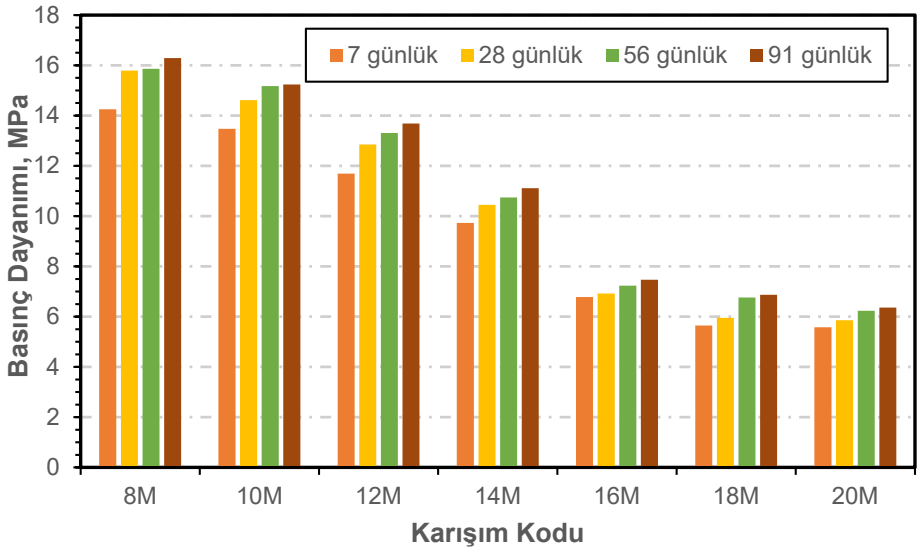
Alkali ile aktive edilmiş yüksek fırın cüruflu hafif harç numunelerinin eğilme dayanımları Şekil 3'de verilmiştir. Harçların eğilme dayanımı değerleri yaklaşık olarak 2.11 MPa ile 3.40 MPa arasında değişmiştir. Harçlarda Na(OH) miktarı arttıkça buna bağlı olarak eğilme dayanımı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, harçların eğilme

dayanımları kür yaşı ile birlikte kademeli olarak artmıştır, 91 günlük harçların eğilme dayanımları 7 günlük harçlara göre %5 ile %15 arasında değişen oranlarda daha yüksek elde edilmiştir.

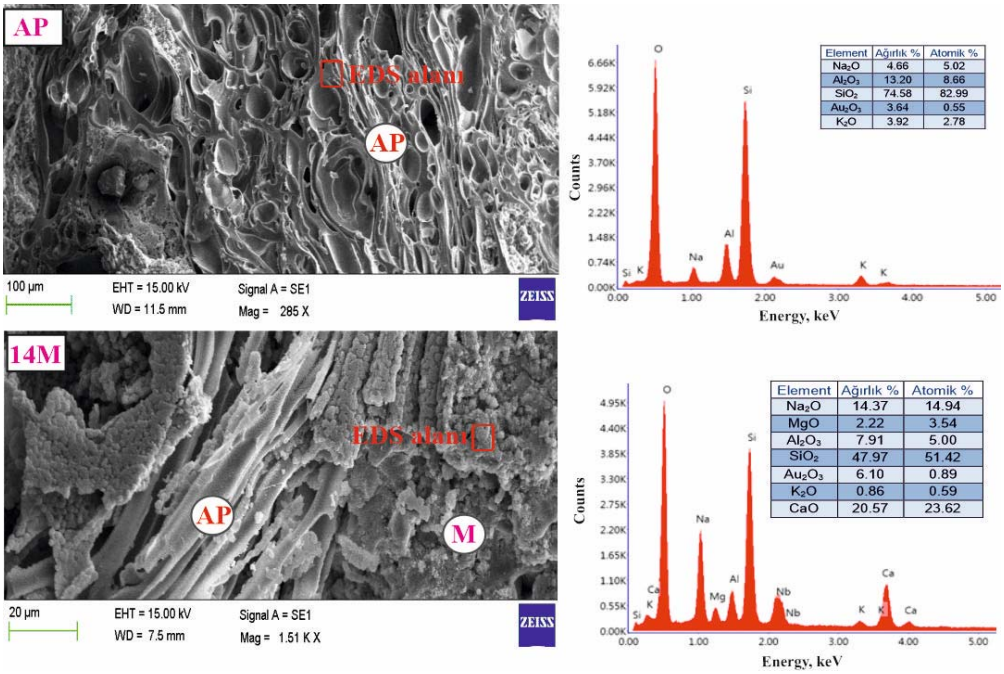


Şekil 3. Harçların eğilme dayanımları

Alkali ile aktive edilmiş harçların basınç dayanımları Şekil 4'de sunulmuştur. Harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri yaklaşık olarak 5.58 MPa ile 16.29 MPa arasında değişmiştir. Harçlardaki Na(OH) miktarı arttıkça buna bağlı olarak basınç dayanımı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Na(OH) içeriği ile harçların eğilme ve basınç dayanımlarında görülen düşüşlerin nedeni olarak optimum orandan daha fazla Na(OH) kullanılması gösterilebilir. Bu durumda Na(OH)'dan çözünen fazla miktardaki $(OH)^-$ iyonunun, YFC malzemesinden çözünen Al ve Si elementlerinin alkali ortamda bir araya gelip bağlayıcı jel oluşturmasını engellemesi gösterilebilir. En yüksek basınç dayanımı değerleri 8M Na(OH) çözeltisi ile üretilen harçlardan elde edilirken, en düşük basınç dayanımları 20M Na(OH) çözeltisi ile üretilen harçlardan elde edilmiştir. Ayrıca, harçların basınç dayanımları kür yaşı ile birlikte artmıştır. Harçların 28 günlük dayanımları 7 günlük dayanımlarına göre %2 ile %11 arasında daha yüksek elde edilirken, 91 günlük dayanımları da 28 günlük dayanımlarına göre %3 ile %16 arasında daha yüksek elde edilmiştir.



Şekil 4. Harçların basınç dayanımları



Şekil 5. Harçların SEM ve EDS analizleri

Harç karışımlarında kullanılan asidik pomza agregası (AP) ile 14M NaOH ile üretilen harçların SEM ve EDS analiz sonuçları Şekil 5'de sunulmuştur. Asidik pomza agregasının boşluklu ve süngerimsi yapısı SEM analizlerinde açıkça görülmektedir. Ayrıca, asidik pomzanın EDS analizlerinde görülen yaklaşık %5 Na_2O içeriği de NaOH solüsyonunun asidik pomza agregasına difüzyonuna işarettir. Bununla birlikte, 14M NaOH ile üretilen harçlarda pomza agregaları ile harç matrisi arasında güçlü bir aderans varlığından söz edilebilir. Bu harçların matrislerinde yapılan EDS analizleri C-A-S-H ve N-A-S-H türünden jel oluşumlarına işaret etmektedir.

4. Sonuçlar

Alkali ile aktive edilmiş hafif harçların özelliklerinin araştırıldığı bu çalışmada şu sonuçlara ulaşılmıştır.

- Harç karışımlarında kullanılan NaOH miktarı arttıkça, harçların yayılma çapları azalmıştır.
- Harçların birim ağırlıkları kür yaşı ile birlikte azalırken, NaOH içeriğinin artması ile birlikte artmıştır.
- En yüksek eğilme ve basınç dayanımı değerlerine 8M NaOH ile üretilen hafif harçlarda ulaşılırken, en düşük eğilme ve basınç dayanımı değerlerine 20M NaOH ile üretilen harçlarda ulaşılmıştır.
- Alkali ile aktive edilmiş hafif harçlarda en düşük birim ağırlık ve en yüksek dayanım değerleri görülen 8M kodlu karışımların 48 saat ısıl kür koşullarında en uygun karışım içeriği olduğu söylenebilir.

Kaynaklar

- Davraz, M. (2001).Pomzanın endüstriyel kullanım alanları, Doktora Semineri, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Düzgün, O.A. (2001) Çelik liflerin hafif betonların dayanımları üzerindeki etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Blimleri Enstitüsü, Erzurum, s.104-105.
- Elahi, M. M. A., Hossain, M. M., Karim, M. R., Zain, M. F. M., and Shearer, C. (2020). A review on alkali-activated binders: Materials composition and fresh properties of concrete. Construction and Building Materials, 260, 119788.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. and Jalali, S. (2008a). Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, Construction and Building Materials, 22 (7), 1305–1314.
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. and Jalali, S., (2008b). Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture, Construction and Building Materials, 22 (7), 1315–1322.
- Roy, D.M. (1999) Alkali-activated cements: opportunities and challenges, Cement and Concrete Research, 29 (2), 249–254.
- Teoreanu, I., Volceanov, A. and Stoleriu, S. (2005). Non portland cements and derived materials, Cement and Concrete Composites, 27 (6), 650–660.

Tekerlek Basıncına Maruz Homojen Zeminlerde Gerilme Ve Deplasman Dağılımlarının Sınır Eleman Yöntemi İle Belirlenmesi

Metin H. Severcan[1], İbrahim Ö. Deneme[2]
[1]İnşaat Mühendisliği Bölümü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
[2]İnşaat Mühendisliği Bölümü, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye
msever@ohu.edu.tr, ideneme@aksaray.edu.tr

Özet: Bu çalışmada, esnek üstyapıların davranışının sayısal olarak belirlenmesi için sınır eleman yöntemi kullanılmıştır. Zeminin malzeme davranışının doğrusal elastik olduğu varsayılan çalışmada sınır eleman yöntemi, Fourier dönüşüm uzayında ele alınmıştır. Bu çalışmada, elastik yarım uzaydaki iç noktalarda oluşan gerilme ve deplasman dağılımlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmada, üç boyutlu elastik problemler için bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Sınır eleman formülasyonu kullanılarak belirlenen esnek üstyapılarda oluşan gerilme ve deplasman dağılımlarının sonuçları, literatürde verilen Boussinesq denklemlerinin kullanılmasıyla elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Sınır eleman yöntemi ve Boussinesq formülünden elde edilen sonuçların birbiriyle mükemmel bir uyum içinde olduğu sonucuna varılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Sınır eleman yöntemi, Fourier dönüşüm uzayı, Esnek üstyapı davranışı, Sabit sınır eleman

1. Giriş

İnşaat mühendisliği uygulamalarından dolayı oluşan yükler zemin üzerine dış yük olarak etki ederler. Zemin yapısına etki eden bu dış yükler zeminlerde gerilme ve deformasyonlara neden olurlar. Oluşan bu gerilme ve deformasyonların belirlenmesi birçok problemin çözümü ve projelerin tasarımında oldukça önemlidir. Bu gerilme ve deplasmanların gerçek dağılımını ve değerlerini belirleyebilmek için uygulanan yükün şiddeti, yük uygulanan alanın boyutları ile biçimi ve zemin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu neden ile zeminlerde oluşan gerilme ve deplasman dağılımlarının belirlenmesi için deneysel ve sayısal yöntemler kullanılmaktadır. Deneysel yöntemlerdeki zemin numunelerinin alınması ve taşınma esnasında karşılaşılan problemler ile dayanım deneylerinin karmaşık ve/veya pahalı olması, bu tip deneylerin yapılmasını zorlaştırdığından [Aksoy, 2008] gerilme ve deplasman dağılımlarının belirlenmesinde sayısal yöntemler önem kazanmıştır. Sayısal yöntemler kullanılırken zemin yapısının karmaşık olmasından dolayı, zemin için gerçekçi gerilme-deformasyon analizleri yapmak oldukça zordur. Bu neden ile hesaplamalarda zemin ortamını homojen kabul eden elastisite teorisi kullanılmaktadır. Elastisite teorisinde, zemin ortamının yarı sonsuz, elastik sabitlerin her noktada aynı olduğu ve gerilme-deformasyon ilişkisinin doğrusal olduğu kabul edilmektedir.

Yol üstyapısı tasarımında rijit üstyapı ve esnek üstyapı olmak üzere iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Tipik bir esnek üstyapısı esas olarak birkaç malzeme tabakasından oluşur. Üst tabakaların yüzeyinde maksimum gerilme meydana gelir ve malzemelerin alt kısmında gerilme azalır. Esnek üstyapı tepkisinin hesaplanmasında statik veya dinamik yaklaşımlar kullanılabilir. Statik analizde dinamik analizin aksine, yapısal kütle ve sönümleme oranları gibi atalet etkileri göz ardı edilir. Boussinesq teorisine göre, her iki analiz yaklaşımında da alt zemin tabakası ile üstyapının modüllerinin birbirine yakın olması durumunda esnek üstyapı homojen ve elastik bir yarım uzay olarak

düşünülebilir ve taşıt yükleri altında oluşan gerilmeler, şekil değiştirmeler ve deplasmanlar doğru bir şekilde hesaplanabilir [Rahman vd., 2019]. Taşıt yükleri yol üstyapısına tekerlekler vasıtası ile iletilmektedir. Deneysel ölçümler ve sonlu elemanlar analizleri gibi sayısal analizler, tekerlek-üstyapı temas yüzeyindeki basınç dağılımının çok karmaşık olduğunu göstermiştir [Beer vd., 1997; Hu ve Sun, 2005; Hernandez ve Al-Qadi, 2017]. Bu nedenle, yol üstyapısının gerçek tepkilerini elde etmek için tekerlekler ve yol arasındaki temas gerilmesi için kabul edilebilir bir tanımlama yapılmalıdır [6]. Literatürdeki bazı çalışmalarda tekerlek ve yol üstyapısı arasındaki temas alanı dikdörtgen olarak modellenmiştir [Hu ve Sun, 2005; Hernandez ve Al-Qadi, 2017, Huang, 2004; Weissman, 1998].

Bu çalışma kapsamında tekerlek basıncına maruz homojen zeminlerde oluşan gerilme ve deplasman dağılımları sınır eleman yöntemi kullanılarak sayısal olarak belirlenmiştir. Sınır eleman yönteminde ele alınan cismin davranışını idare eden diferansiyel denklem, cismin sınırları üzerinde tanımlanan integral denklemlere dönüştürülerek, problemin boyutu bir boyut azaltılabilmektedir [Deneme ve Yerli, 2010; Yerli ve Deneme, 2008; Banerjee, 1994; Brebbia ve Dominguez, 1989]. Böylece sınır eleman yönteminde sonlu elemanlar metoduna göre bulunması gereken bilinmeyenler için çok daha az sayıda dataya ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca problemde hacim kuvvetlerinin bulunması durumunda hacim integralleri karşıtlık teoremi yardımı ile sınır integrallerine dönüştürülebilmektedir [Partridge vd., 1992]. İntegral eşitliklerinde bulunan temel çözümler, sonsuz ortamda birim yükleme yöntemi yardımı ile analitik olarak belirlenebilir [Mengi vd., 1994]. Bundan sonra oluşturulan integral denklemleri kullanılarak sınır büyüklükleri (gerilme ve deplasman) ve iç noktalardaki tepki büyüklükleri (gerilme ve deplasman) sayısal olarak hesaplanabilir.

Çalışma kapsamında yapılan modellemede zeminin lineer elastik davranış gösterdiği varsayımı kullanılarak sınır eleman yöntemi formülasyonu Fourier dönüşüm uzayında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ana hedefi homojen zeminlerin iç noktalarındaki gerilme ve deplasman dağılımlarının belirlenebilmesi olduğu için statik analizde formülasyon yapılmıştır. Çalışmada önerilen sınır eleman yöntemi formülasyonu kullanılarak geliştirilen bilgisayar programı ile esnek üstyapı üzerine dairesel düzgün yayılı yük uygulandığı durumlar için gerilme ve deplasman dağılımları belirlenmiştir. Sınır eleman yöntemi formülasyonu ile elde edilen esnek üstyapılardaki gerilme ve deplasman dağılımlarının sonuçları, literatürde bulunan Boussinesq denklemlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

2. Sınır Eleman Denklemi

Elastodinamik problemler için sınır eleman denkleminin elde edilmesi, literatürde detaylı olarak verilmektedir [Banerjee, 1994; Brebbia ve Dominguez, 1989; Mengi vd., 1994]. Şekil 1'de görülen üç boyutlu bir cismin elastodinamik analizi için sınır eleman denklemi Fourier dönüşüm uzayında ve indisli notasyonda,

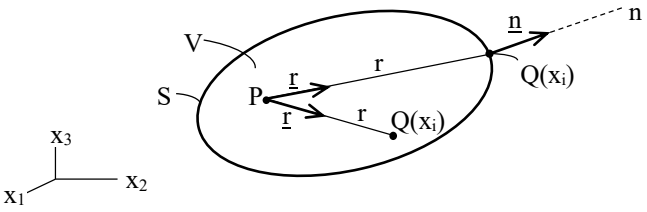
$$c_{lk}u_k(P) = \int_S G_{lk}(P,Q)t_k(Q)dS - \int_S H_{lk}(P,Q)u_k(Q)dS + \int_V G_{lk}(P,Q)f_k(Q)dV \qquad (1)$$

şeklinde yazılabilmektedir. (1) eşitliğinde görülen terimler sırasıyla, G_{lk} ve H_{lk} ifadeleri birinci ve ikinci temel çözümleri, u_k , t_k ve f_k ifadeleri ise deplasman, gerilme ve hacim kuvveti vektörlerini temsil etmektedir. c_{lk} ifadesinin değeri P sabit noktasının

konumuna göre değişmektedir. Eşitlikte görülen indislerin değerleri ise üç boyutlu hal için 1 ile 3 arasında değişmektedir. (1) eşitliğinde verilen sınır eleman denklemi matris formunda,

$$\underline{c}\,\underline{u}(P) = \int_S \underline{G}(P,Q)\underline{t}(Q)dS - \int_S \underline{H}(P,Q)\underline{u}(Q)dS + \int_V \underline{G}(P,Q)\underline{f}(Q)dV \qquad (2)$$

şeklinde yazılır. Elastostatik problemler için birinci ve ikinci temel çözümler ($\underline{G}$ ve $\underline{H}$), referans sisteminin sonsuz ortam olarak seçilmesi halinde analitik olarak elde edilmektedir [Mengi vd., 1994].



Şekil 1. Üç boyutlu cisim

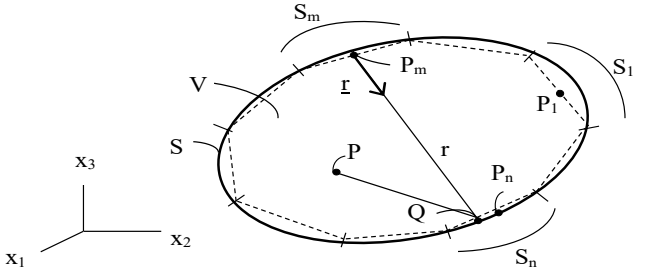
3. Sınır eleman denkleminin sayısal çözümü

Bu çalışmada, sınır eleman denkleminin sayısal çözümü için üç boyutlu sabit sınır eleman formülasyonu kullanılmıştır. Sabit sınır eleman formülasyonunda, her bir eleman üzerindeki sınır büyüklüklerinin sabit olduğu ve üç boyutlu analizde eleman geometrisinin düzlem parçası şeklinde olduğu kabul edilmektedir. Bu kabullere göre eleman üzerinde seçilecek olan düğüm noktasının eleman ağırlık merkezinde seçilmesi uygun olacaktır. Sınır üzerindeki gerilme ve deplasman vektörleri, cisim sınırının Şekil 2'de gösterildiği gibi N adet sınır elemanına bölünerek sınır eleman denkleminin sayısal olarak çözülmesi ile elde edilir. Cisim sınırının N adet sınır elemanına bölünmesinden sonra eşitlik (2)'de verilen sınır eleman denklemi m inci sınır elemanının P_m düğüm noktası için, hacim kuvvetlerinin bulunmaması durumunda,

$$\frac{1}{2}\underline{u}^m = \sum_{n=1}^{N} \underline{G}^{mn}\underline{t}^n - \sum_{n=1}^{N} \underline{H}^{mn}\underline{u}^n \qquad (m = 1, \dots, N) \qquad (3)$$

$$\underline{G}^{mn} = \int_{S_n} \underline{G}(P_m, Q)dS \quad ; \quad \underline{H}^{mn} = \int_{S_n} \underline{H}(P_m, Q)dS \qquad (4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada S_n ifadesi n inci elemanın sınırını göstermektedir (Şekil 2). Eşitlik (3)'de görülen, $\underline{u}^n$ ve $\underline{t}^n$ ifadeleri ise n inci sınır elemanına ait deplasman ve gerilme vektörleridir. P_m noktası köşe noktası olamayacağından $\underline{c} = \frac{1}{2}\,\underline{I}$ ifadesi kullanılmıştır.



Şekil 2. Cisim sınırının sınır elemanlarına bölünmesi

Düğüm noktasındaki deplasman ve gerilme vektörü bileşenleri,

$$\underline{u}^n = \underline{u}(P_n) \quad ; \quad \underline{t}^n = \underline{t}(P_n) \tag{5}$$

şeklinde tarif edilebilmektedir. Eşitlik (3) ifadesi N adet sınır elemanı için yazılır ve elde edilen denklemler bir araya toplanırsa sınır eleman yönteminin sistem denklemi matris formunda,

$$\underline{\tilde{H}}\,\underline{\tilde{u}} = \underline{\tilde{G}}\,\underline{\tilde{t}} \tag{6}$$

$$\underline{\tilde{G}} = (\underline{G}^{mn}) \quad ; \quad \underline{\tilde{H}} = (\underline{H}^{mn} + \frac{1}{2}\underline{I}\delta_{mn}) \quad ; \quad \underline{\tilde{u}} = (\underline{u}^n) \quad ; \quad \underline{\tilde{t}} = (\underline{t}^n) \tag{7}$$

olarak elde edilir. Burada, Eşitlik (7)'de görülen δ_{mn} Kronecker deltayı temsil etmektedir. $\underline{G}^{mn}$ ve $\underline{H}^{mn}$ matrislerinin elemanları Gauss sayısal integrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanabilir.

Bilinen sınır şartları sistem denklemi olan (6) eşitliğinde yerine yazılarak bilinmeyen sınır büyüklükleri elde edilir. Bilinmeyen sınır büyüklükleri belirlendikten sonra, istenirse iç noktalardaki gerilme ve deplasman vektörlerinin bileşenleri de sayısal olarak hesaplanır.

3.1 İç noktalardaki deplasmanların belirlenmesi

Eşitlik (1) kullanılarak cismin içindeki herhangi bir P noktası (Şekil 1) için deplasman değerleri hesaplanabilir. P noktası cisim içinde olduğu için formülasyonda $\underline{c} = \underline{I}$ kullanılmıştır. Bu amaçla eşitlik (1) ifadesi hacim kuvvetlerinin bulunmaması durumunda,

$$u_l(P) = \int_S G_{lk}(P,Q)t_k(Q)dS - \int_S H_{lk}(P,Q)u_k(Q)dS \tag{8}$$

şeklinde yazılır. (8) eşitliğinin sayısal olarak çözümü için cisim sınırı N adet sınır elemana bölünür ve sabit sınır elemanı formülasyonu kullanılırsa,

$$u_l(P) = \sum_{n=1}^{N} G_{lk}^n\, t_k^n - \sum_{n=1}^{N} H_{lk}^n u_k^n \tag{9}$$

denklemi elde edilir. Burada görülen, G_{lk}^n ve H_{lk}^n ifadeleri eşitlik (10)'da açıklanmıştır.

$$G_{lk}^n = \int_{S_n} G_{lk}(P,Q)dS \quad ; \quad H_{lk}^n = \int_{S_n} H_{lk}(P,Q)dS \tag{10}$$

Ayrıca, u_k^n ve t_k^n ifadeleri sırasıyla, n inci elemana ait deplasman ve gerilme vektörlerinin bileşenlerini temsil etmektedir. Böylece, eşitlik (9) yardımı ile P iç noktasının deplasman vektörü bileşenleri sınır büyüklüklerine bağlı olarak hesaplanabilir. Eşitlik (10)'da görülen integraller Gauss sayısal integrasyon yöntemi ile hesaplanabilir. İndisli notasyonda yazılmış olan (9) ve (10) eşitliklerindeki indisler üç boyutlu hal için 1 ile 3 arasında değişmektedir.

3.2 İç noktalardaki gerilmelerin belirlenmesi

P iç noktasında oluşan gerilmeleri hesaplayabilmek için eşitlik (1) ile birlikte eşitlik (11)'de görülen bünye denkleminin de yazılması gerekmektedir.

$$\tau_{ij}(P) = c_{ijsl}\frac{\partial u_l}{\partial p_s}(P) \tag{11}$$

Burada, p_s, P iç noktasının koordinatlarını, τ_{ij} $(i,j = 1,2,3)$ gerilme bileşenlerini ve c_{ijsl} ise malzeme katsayılarını göstermektedir. İzotropik malzemeler için c_{ijsl} katsayıları,

$$c_{ijsl} = \mu\left(\delta_{is}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{js}\right) + \lambda\delta_{ij}\delta_{sl} \tag{12}$$

şeklinde verilmektedir. Burada λ, Lame sabitidir.

Eşitlik (11)'de görülen τ_{ij}, gerilme bileşenlerini hesaplayabilmek için eşitlik (9) ifadesinin P noktasının koordinatlarına göre kısmi türevi $\left(\frac{\partial u_1}{\partial p_s}\right)$ alınıp elde edilen ifadeler eşitlik (11)'de yerine yazılırsa,

$$\tau_{ij}(P) = \int_S D_{kij}(P,Q)t_k(Q)dS - \int_S S_{kij}(P,Q)u_k(Q)dS \tag{13}$$

ifadesi elde edilir. Burada görülen, $D_{kij}(P,Q)$ ve $S_{kij}(P,Q)$ ifadeleri eşitlik (14)'de verilmektedir.

$$D_{kij}(P,Q) = c_{ijsl}\frac{\partial G_{lk}(P,Q)}{\partial p_s} \quad ; \quad S_{kij}(P,Q) = c_{ijsl}\frac{\partial H_{lk}(P,Q)}{\partial p_s} \tag{14}$$

Burada, G_{lk} ve H_{lk} birinci ve ikinci temel çözümleri göstermektedir. İndisler ise üç boyutlu analiz için 1 ile 3 arasında değişmektedir. Üç boyutlu analiz için G_{lk} ve H_{lk} birinci ve ikinci temel çözümleri eşitlik (15)'de verilmektedir.

$$G_{lk} = \frac{1}{16\pi\mu(1-\nu)r}\left[(3-4\nu)\delta_{lk} + r_l r_k\right]$$

$$H_{lk} = -\frac{1}{8\pi(1-\nu)r^2}\left[\frac{\partial r}{\partial_n}\{(1-2\nu)\delta_{lk} + 3r_l r_k\} + (1-2\nu)(n_l r_k - n_k r_l)\right] \tag{15}$$

Burada, $\delta_{lk}, \nu, \mu, n_i$ ve r_i ifadeleri sırasıyla, Kronecker deltayı, Poisson oranını, kayma modülünü, $\overrightarrow{P_m Q}$ doğrultusundaki birim dış normal vektörü bileşenlerini ve birim vektör bileşenlerini temsil etmektedir.

Cisim sınırı Şekil 2'deki gibi N adet sınır elemana bölünür ve sabit sınır eleman formülasyonu kullanılırsa eşitlik (13) ifadesi,

$$\tau_{ij}(P) = \sum_{n=1}^{N} D_{kij}^n\, t_k^n - \sum_{n=1}^{N} S_{kij}^n u_k^n \tag{16}$$

şeklinde elde edilir. Burada görülen $\underline{D}^n$ ve $\underline{S}^n$ sabitleri,

$$D_{kij}^n = \int_{S_n} D_{kij}(P,Q)dS \quad ; \quad S_{kij}^n = \int_{S_n} S_{kij}(P,Q)dS \tag{17}$$

şeklinde tanımlanmaktadır. $\underline{D}^n$ ve $\underline{S}^n$ sabitlerini ifade eden integraller Gauss sayısal integrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanabilir. Bu sabitlerin, $\underline{t}^n$ ve $\underline{u}^n$ sınır büyüklüklerinin elde edilmesi ile iç noktalardaki gerilme vektörü bileşenleri eşitlik (16) kullanılarak hesaplanabilir. $\underline{D}^n$ ve $\underline{S}^n$ sabitleri eşitlik (14)'de tanımlanan $\underline{D}$ ve $\underline{S}$ fonksiyonlarını içermektedir. Bu fonksiyonlar elastik sabitlere ve temel çözümlere bağlı olup eşitlik (14)'de belirtilen işlemler yapılarak elde edilebilir. Elastik cisimlerin statik analizleri için D_{kij} ve S_{kij} ifadeleri,

$$D_{kij} = \frac{1}{r^\alpha}\left\{(1-2\nu)\left[\delta_{ki}r_j + \delta_{kj}r_i - \delta_{ij}r_k\right] + \beta r_i r_j r_k\right\}\frac{1}{4\alpha\pi(1-\nu)}$$

$$S_{kij} = \frac{2\mu}{r^{\beta}}\left\{\beta\frac{\partial r}{\partial n}\left[(1-2\nu)\delta_{ij}r_k + \nu(\delta_{ik}r_j + \delta_{jk}r_i) - \gamma r_i r_j r_k\right] + \beta\nu\left(n_i r_j r_k\right) + (1-2\nu)\left(\beta n_k r_i r_j + n_j\delta_{ik} + n_i\delta_{jk}\right) - (1-4\nu)n_k\delta_{ij}\right\}\frac{1}{4\alpha\pi(1-\nu)} \quad (18)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada görülen $\alpha,\ \beta, ve\ \gamma$ sabitleri sırasıyla 2, 3 ve 5 değerlerini almaktadır.

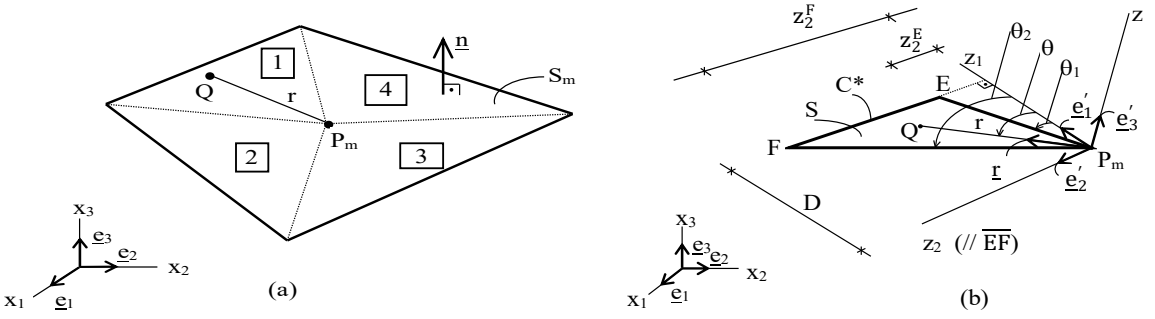
3.3 Tekil İntegrallerin Hesabı

Tekillik problemi P sabit noktası ile Q integrasyon noktasının aynı eleman üzerinde bulunduğu hallerde ortaya çıkmaktadır. Bu özel halden dolayı eşitlik (6)'da verilen sınır eleman sistem denklemini oluşturan matrislerin köşegen $\left(\underline{G}^{mm}\ ve\ \underline{H}^{mm}\right)$ elemanlarının hesabında tekillik problemi oluşmaktadır. Sistem denkleminin $\underline{G}^{mm}\ ve\ \underline{H}^{mm}$ elemanlarının hesabı için,

$$\underline{G}^{mm} = \int_{S_m}\underline{G}(P_m, Q)dS \quad ; \quad \underline{H}^{mm} = \int_{S_m}\underline{H}(P_m, Q)dS \quad (19)$$

eşitlikleri yazılabilmektedir. Bu eşitlikler Cauchy kuralına göre yazıldığından P sabit noktası ile Q integrasyon noktasının çakışmadığı kabul edilmektedir [Mengi vd., 1994; Tanrıkulu, 1999]. Bununla birlikte P sabit noktası ile Q integrasyon noktasının aynı eleman üzerinde bulunduğu hallerde iki nokta arasındaki uzaklık (r) sıfıra yakın değer alacağından eşitlik (15)'de verilen temel çözümlerde tekillik problemi ortaya çıkacaktır. Eğer bu integraller analitik olarak hesaplanamıyorsa tekilliğin giderilebilmesi için özel sayısal integrasyon yöntemleri kullanılmalıdır [Banerjee, 1994; Brebbia ve Dominguez, 1989].

Seçilen sınır elemanlarının dört kenarlı bir düzlem parçası olması durumunda $\underline{G}^{mm}\ ve\ \underline{H}^{mm}$ matrislerinin hesaplanabilmesi için Banerjee [Banerjee, 1994] ve Tanrıkulu [Tanrıkulu, 1999] tarafından analitik ifadeler verilmektedir. Bu analitik ifadeler elde edilirken dört kenarlı düzlemsel eleman (Şekil 3) göz önüne alınmıştır. P_m sabit noktasının elemanın ağırlık merkezinde olduğu kabulü yapılmıştır.



Şekil 3. (a) Tipik dört kenarlı düzlemsel eleman (b) Dört kenarlı düzlemsel elemandan çıkarılan tipik üçgen eleman

Eşitlik (15)'de verilen temel çözümler dikkate alınırsa, I_{lk}^{G} ifadesi, analitik olarak;

$$I_{lk}^{G} = \frac{D}{16\pi\mu(1-\nu)}\left[((3-4\nu)\delta_{lk} + a_{2l}a_{2k})\,ln(tan\theta + sec\theta) + (a_{1l}a_{1k} - a_{2l}a_{2k})sin\theta - (a_{1l}a_{2k} + a_{2l}a_{1k})cos\theta\right]_{\theta_1}^{\theta_2} \quad (20)$$

şeklinde bulunur. Burada görülen $D, sin\theta_i$ ve $cos\theta_i$ (i = 1, 2) ifadeleri,

$$D = \overrightarrow{P_m E} \cdot \underline{e}_1' \quad ; \quad sin\theta_1 = \frac{z_2^E}{\overline{P_m E}} \quad ; \quad sin\theta_2 = \frac{z_2^F}{\overline{P_m F}} \quad ; \quad cos\theta_1 = \frac{D}{\overline{P_m E}} \quad ; \quad cos\theta_2 = \frac{D}{\overline{P_m F}} \qquad (21)$$

şeklinde hesaplanabilmektedir. Bu tanımlamalardaki z_2^E ve z_2^F ifadeleri, E ve F noktalarının z_2 koordinatlarını göstermektedir. Böylece, I_{lk}^G ifadesi için bulunan ifade dört adet üçgen için hesaplanarak yazılırsa $\underline{G}^{mm}$ matrisi analitik olarak hesaplanmış olur.

$\underline{I}^H$ matrisinin elemanlarının analitik olarak hesaplanabilmesi için eşitlik (15)'deki ikinci temel çözüm kullanılırsa $\underline{I}^H$ matrisinin elemanları analitik olarak,

$$I_{lk}^H = \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)} \varepsilon_{lks} a_{2s} [ln(r + z_2)]_{z_2^E}^{z_2^F} \qquad (22)$$

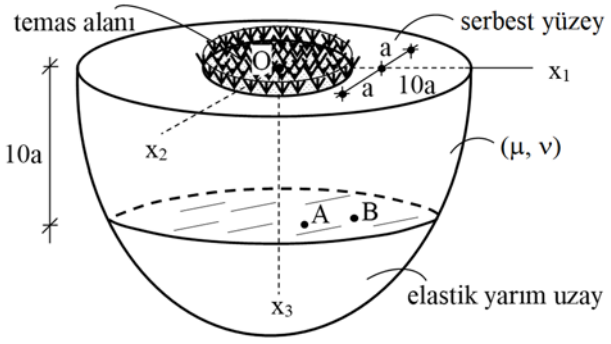
şeklinde bulunur. Burada görülen ε_{lks} permütasyon sembolünü göstermektedir. Böylece, I_{lk}^H ifadesi için bulunan ifade dört adet üçgen için hesaplanarak yazılırsa $\underline{H}^{mm}$ matrisi analitik olarak hesaplanmış olur.

4. Sayısal uygulamalar

Bu çalışmada, üç boyutlu sabit sınır eleman için önerilen formülasyon kullanılarak, Fortran77 dilinde bir bilgisayar programı hazırlanmıştır. Fourier dönüşüm uzayında yapılan formülasyonda, temel çözümlerde yer alan integral denklemlerin çözümü Gauss sayısal integrasyon yöntemi ile yapılmaktadır. Çalışma kapsamında elastik yarım uzay üzerinde dairesel düzgün yayılı yük bulunması halinde elastik yarım uzayın iç noktalarındaki gerilme ve deplasman dağılımları elde edilmiştir. Çalışma kapsamında ele alınan örnek ile çalışmada önerilen sınır eleman formülasyonunun esnek üstyapılarda elde edilen gerilme ve deplasman dağılımlarının uygunluğu ve doğruluğu literatürde verilen Boussinesq formülleri ile karşılaştırılarak gösterilmiştir.

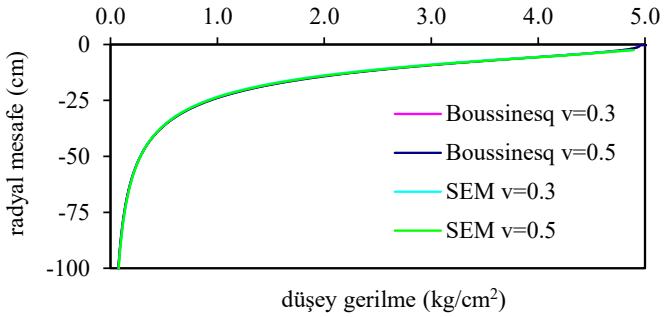
4.1 Elastik yarım uzay üzerinde düzgün yayılı dairesel yük olması durumu

Şekil 4'de görülen elastik yarım uzay içinde bulunan $A(0.5a, 0, 10a)$ ve $B(a, 0, 10a)$ noktalarında oluşan gerilme ve deplasman dağılımlarının belirlenmesi için dairesel alana etki eden düzgün yayılı statik yük dikkate alınmıştır. Analizde kullanılan boyutlu değişkenler, Poisson oranı, kayma modülü ve elemanların üzerine etki eden düzgün yayılı yük değerleri sırasıyla; $\nu = 0.3\ veya\ 0.5,\ \mu = 10000\frac{kg}{cm^2} ve\ p = 5kg/cm^2$ şeklinde kullanılmıştır. Elastik yarım uzay olarak $r = 10a$ yarıçapında bir dairesel model kullanılarak, A ve B noktalarındaki gerilme ve deplasman dağılımları belirlenmiştir.

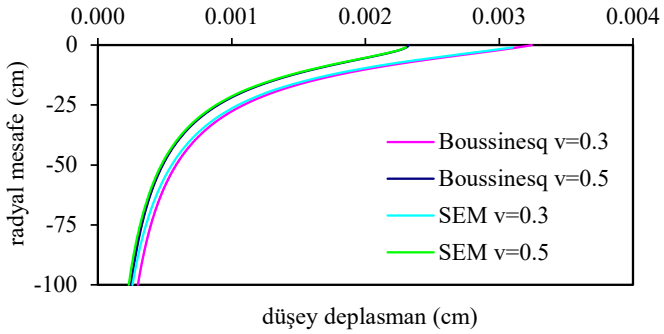


Şekil 4. Düzgün yayılı dairesel yük altında elastik yarım uzay

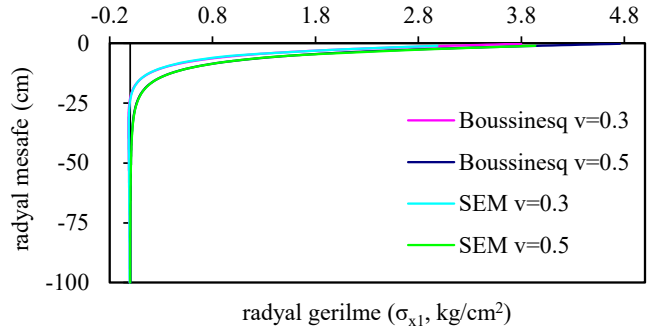
Elastik yarım uzay içerisinde tanımlanan herhangi bir $A(0.5a, 0{,}20a)$ iç noktası için önerilen sınır eleman formülasyonu ve Boussinesq eşitliklerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5-8'de verilmiştir. Şekil 5-8 incelendiğinde elde edilen sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



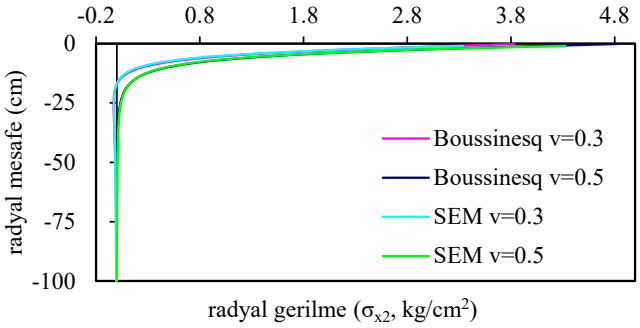
Şekil 5. A noktasındaki düşey gerilmenin radyal mesafe ile değişimi



Şekil 6. A noktasındaki düşey deplasmanın radyal mesafe ile değişimi

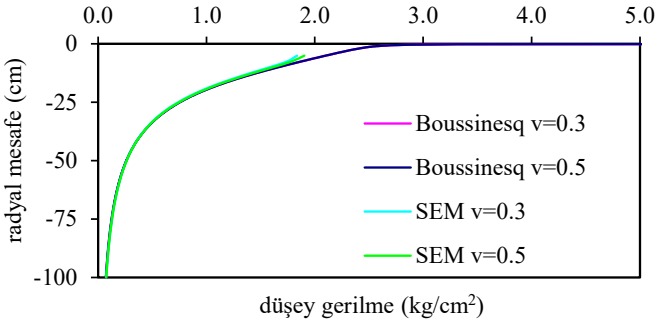


Şekil 7. A noktasındaki σ_{x1} radyal gerilmesinin radyal mesafe ile değişimi

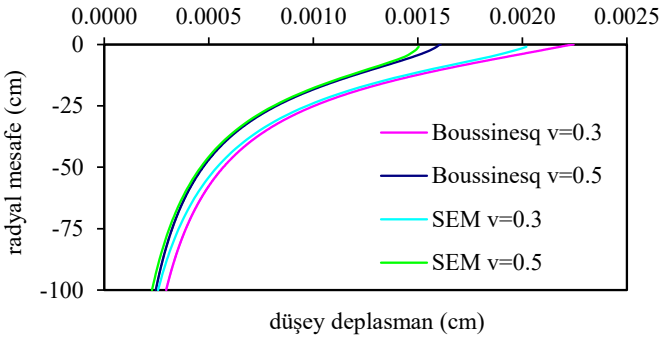


Şekil 8. A noktasındaki σ_{x2} radyal gerilmesinin radyal mesafe ile değişimi

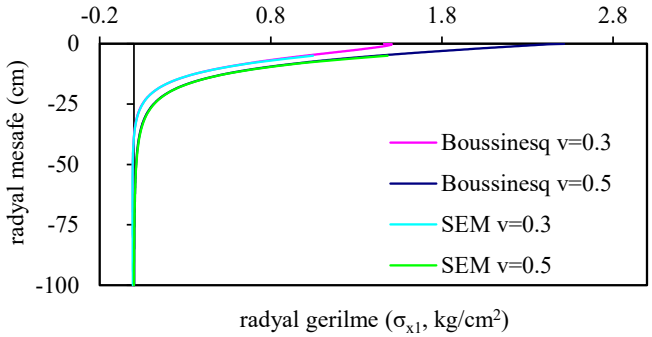
Elastik yarım uzay içerisinde tanımlanan herhangi bir $B(a, 0{,}10a)$ iç noktası için önerilen sınır eleman formülasyonu ve Boussinesq eşitliklerinden elde edilen sonuçlar Şekil 9-12'de verilmiştir. Şekil 9-12 incelendiğinde elde edilen sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



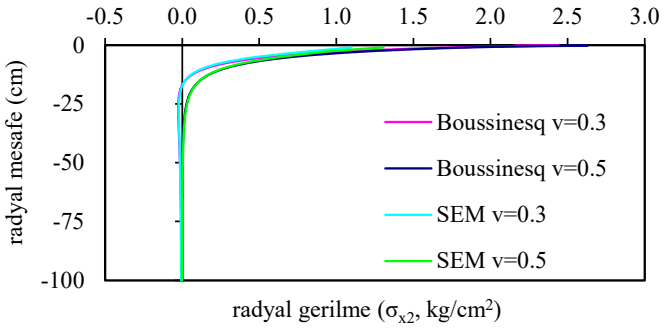
Şekil 9. B noktasındaki düşey gerilmenin radyal mesafe ile değişimi



Şekil 10. B noktasındaki düşey deplasmanın radyal mesafe ile değişimi



Şekil 11. B noktasındaki σ_{x1} radyal gerilmesinin radyal mesafe ile değişimi



Şekil 12. B noktasındaki σ_{x2} radyal gerilmesinin radyal mesafe ile değişimi

5. Sonuçlar

Çalışmada, üç boyutlu sabit sınır elemanı formülasyonu Fourier dönüşüm uzayında sunulmuştur. Önerilen sınır eleman formülasyonunun kullanıldığı genel amaçlı bir bilgisayar programı geliştirilmiş ve esnek üstyapı tasarımı problemlerine uygulanmıştır. Formülasyonun doğruluğunu göstermek amacı ile, hazırlanan bilgisayar programı dairesel düzgün yayılı yük etkisi altında ve farklı noktalardaki gerilme ve deplasman dağılımlarının elde edildiği bir probleme uygulanmıştır. Çalışma kapsamında esnek üstyapı modeli olarak kullanılan zemin kütlesi homojen, izotropik ve elastik yarım uzay olarak modellenmiştir. Sınır eleman yöntemi formülasyonundan elde edilen sonuçlar literatürde bulunan Boussinesq formüllerinden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda, bu çalışmada önerilen formülasyonun ve hazırlanan bilgisayar programının esnek üstyapı sisteminin ve esnek üstyapı tasarımı problemlerinde kullanılabileceği görülmektedir.

Kaynaklar

- Aksoy, H. S. (2008). Normal konsolide zeminlerin tek eksenli kayma dayanımlarının istatistiksel yaklaşımla belirlenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi. 20 (3), 509-515.
- Banerjee, P.K. (1994). The boundary element methods in engineering. McGraw-Hill Book Comp., London.
- Beer, D., Fisher, C., Jooste, F.J. (1997). Determination of pneumatic tyre-pavement interface contact stresses under moving loads and some effects on

pavements with thin asphalt surfacing layers. In: 8th International Conference on Asphalt Pavements. pp. 179–227, Seattle.

- Brebbia, C.A., Dominguez, J. (1989). Boundary elements an introductory course. Computational Mechanics Publications, Southampton.
- Deneme, I.O., Yerli, H.R. , (2010). Formulation of 2D elastodynamic problems with boundary element method. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 25 (1), 57-64.
- Hernandez, J.A., Al-Qadi, I.L. (2017). Tire–pavement interaction modelling: hyperelastic tire and elastic pavement. Road Materials and Pavement Design. 18, 1067–1083.
- Hu, X. Di, Sun, L.J. (2005). Measuring tire ground pressure distribution of heavy vehicle. J. of Tongji Univ. 33, 1443–1448.
- Huang, Y.H. (2004). Pavement design and analysis. Pearson Prentice Hall, New Jersey.
- Mengi, Y., Tanrikulu, A.H., Tanrikulu, A.K. (1994). Boundary element method for elastic media: an introduction. METU Press, Ankara.
- Partridge, P.W., Brebbia, C.A., Wrobel, L.C. (1992). The dual reciprocity boundary element method. Computational Mechanics Publications, Southampton.
- Rahman, M.M., Saha, S., Hamdi, A.S.A., Alam, M.J. Bin, (2019). Development of 3-D finite element models for geo-jute reinforced flexible pavement. Civil Eng. J. 5, 437-446.
- Tanrıkulu A.H. (1999). İki malzemeli kompozitin dinamik analizi için yerel olmayan sınır şartlarını içeren bir sınır eleman modeli, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Weissman, S.L. (1998). Influence of tire-pavement contact stress distribution on development of distress mechanisms in pavements. Trans. Res. Rec. 161–167.
- Yerli, H.R., Deneme, I.O. (2008). Elastodynamic boundary element formulation employing discontinuous curved elements. Soil Dynamics and Earthquake Engineering. 28, 480–491.

The Influence of Magnitude Recurrence Models of Fault Sources over the Seismic Hazard, Case for Marmara Region

Hakan Karaca
Niğde Ömer Halisdemir University
hakan.karaca@ ohu.edu.tr

Abstract: It is widely accepted that the faults or fault segments have a pattern in releasing the accumulated stresses. The regularity of seismic events within a range of magnitudes initiated the development of magnitude recurrence models for faults. Among the several proposed methods, the characteristic earthquake model is still widely utilized since its first appearance in the literature. The alternative models are also available which mostly require more justification before put into the practice.
In this study, various fault magnitude recurrence models are investigated and influence of the pure and full characteristic models over the seismic hazard are compared. The pure characteristic model yielded highest seismic hazard while the sensitivity of the hazard over the magnitude distribution characteristics is demonstrated. As the magnitude range becomes wider, the seismic hazard becomes smaller. Considering the variation between the seismic hazards computed by different characteristic models, it is shown that selection of the right fault magnitude recurrence model is an important issue.
Keywords: Spatially smoothed seismicity, Fault magnitude recurrence models, Pure characteristic earthquake model, Full characteristic earthquake model

1. Introduction

The magnitude recurrence models for the fault sources originate from the theory that strain level required to break the rock is the basic requirement for a rupture. These models rely on the periodicity of the accumulation of the strain energy that initiates the sudden break of the resisting rock structure. The periodicity is a parameter that is related to the way a fault releases the accumulated strain. This periodicity causes a considerable deviation in overall magnitude recurrence relationship at the higher magnitude ranges (Shimazaki and Nakata, 1980; Schwartz and Coppersmith,1984; Wesnousky, 1994), which require special attention due to the significant influence over the seismic hazard.

At this point, it should be mentioned that, in practice, the exponential part of the magnitude recurrence model is generally removed and only a single magnitude earthquake or earthquakes within a range of magnitudes are assumed to be generated by the fault. Indeed, it is very practical to omit the exponential part for computation purposes as well.

Depending on the range of large magnitude events, three basic models were developed to model the magnitude recurrence patterns of the faults. The pure characteristic earthquake model is based on the idea that, energy accumulation and release cycle on a fault source causes periodicity. (Schwartz and Coppersmith,1984; Wesnousky, 1994). In this model, the periodicity of slip accumulation and release cycle, leads to constant reoccurrence rate and magnitude. The second principle of this recurrence model states that all the accumulated energy is released in a large event. The model is very strict and straightforward in the definition of the recurrence rate of fault ruptures, which makes the model very simple and easy to use.

The second and third characteristic models are developed by relaxing the single magnitude model by introducing magnitude ranges. In these two models, fault sources are assumed to generate earthquakes within a range of magnitudes with equal probability of occurrence. The two models differ in setting the minimum magnitude of the magnitude range. The highest magnitude earthquake, mmax, being the highest value, the minimum magnitude of the magnitude range is either selected as, mmax-0.5, or predetermined as 6.0 in moment magnitude.

The characteristic earthquake models received wider publicity and dominated the field of practice. Despite, the criticisms about the validity of this model (Grant, 1996; Kagan, 1996; Stirling, 1996; Felzer, 2007; Naylor et al., 2009; Jackson and Kagan, 2011; Kagan, 2012; Page and Felzer, 2015) comprehensive studies (Schwartz and Coppersmith, 1984; Wesnousky, 1994; Parsons 2008) also conducted supporting the quasi-periodicity of the earthquakes which require the characteristic models to explain.

The basic argument of the critiques depends on the inconsistencies of the model in explaining the multiple segmental ruptures in a single event. A multi-segmental rupture in a single event obviously challenge the fundamental principle of the characteristic earthquake magnitude recurrence model, however it should be noted that multi-segmental ruptures could be incorporated into the model since the characteristic earthquake model is not related with the initiation mechanism of an earthquake but rather the frequency of the earthquakes with respect to the magnitude. The second serious critique comes from the researchers who favor the Gutenberg-Richter magnitude recurrence model over the characteristic earthquake model. It is claimed that, the repetition cycle calculations through paleo-seismic investigations might be unreliable since it does not provide much about the events that does not produce significant shifts that can be recognized today (Kagan, 2012).

Considering the above facts, obviously it is not yet proved which model explains the magnitude recurrences best or if there is any model that is fully consistent with the observed events. As one of the drawbacks in the modeling of earthquake recurrences, while the recurrence rates of smaller magnitudes are available, catalogs still lack the data for events with large magnitudes. Because of that, unfortunately the larger magnitude part of the recurrence relationship cannot be precisely modeled. In addition, as the pattern of the large magnitude earthquake occurrences of a fault segment might be very different from the smaller magnitude earthquake occurrences, the pattern could change from one fault segment to another. In conclusion, it seems that although several models try to explain fault behavior, they still lack the validation. There are attempts to determine the influence of different models on the seismic hazard (Kagan, 1996; Scotti et al., 2006; Yılmaz and Yucemen, 2014), and compare the seismic hazard. These attempts show the relative influences while not providing a conclusive criterion for the selection of best model.

With all the complexities involved in fault behavior modeling in terms of magnitude recurrences, due to practical reasons and applicability issues, some of the models are preferred to the others. In this study, pure characteristic model and full characteristic model with a uniform distribution of higher magnitudes are tested for their performances. The pure characteristic model yielded highest seismic hazard and the variation is quite significant that special attention has to be given in selection of the most appropriate model.

2. Data and Methodology

For the purpose of the study, Marmara Region and its close vicinity is investigated for its seismic activity and geological structures. The area is identified with one of the most tectonically active regions, namely the North Anatolian Fault (NAF) zone.. Figure 2 presents the seismic activity and the geophysical structures in the area of interest. As shown in Figure 1, the seismic activity is concentrated along the faults whereas substantial local activity is observed on the northern branch of NAF. Infact, two devastating earthquakes occurred along the mentioned segments in 1999: the 17.08.1999 Izmit Earthquake with Mw=7.6 and 12.11.1999 Duzce earthquake with Mw=7.2 (Figure 1) occurred simultaneously and caused wide spread damage.

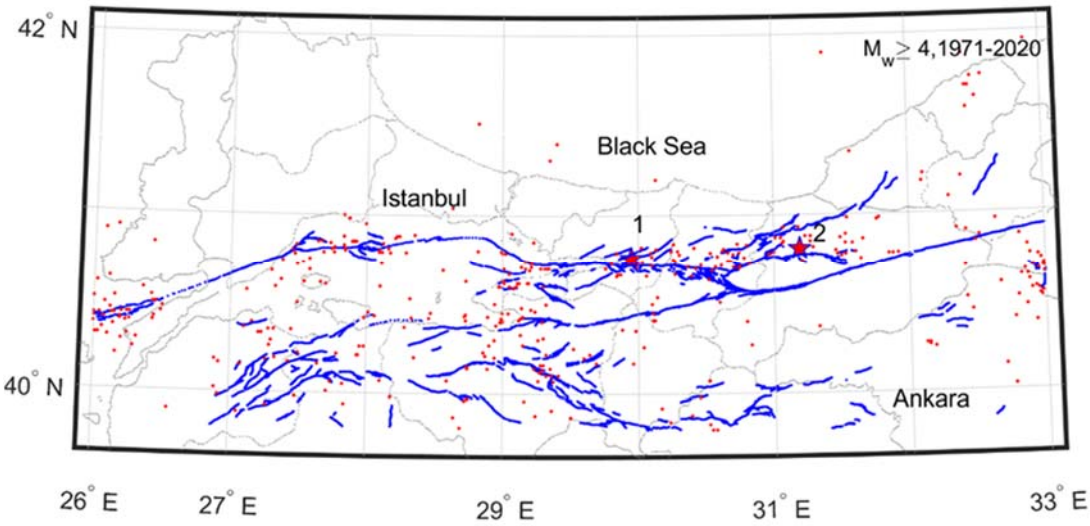


Figure 1 The Nearby Faults (DMRE, 2018) and Seismicity between 1971 and 2020, (M≥4.0, KOERI)

As the most important task in a seismic hazard analysis, the identification of fault sources, especially locating the active faults and the activity rate calculations is mostly questionable and sometimes very subjective. The fault location, geometry, structural properties and the past activities are generally not exactly known. Despite the difficulty in the determining of fault parameters, the behavior of the faults is modeled by using the known theories, the observed measurements on the faults and past earthquake activities. For the purpose of determination of the seismic hazard, each fault is associated with a maximum magnitude earthquake according to its capacity. Moreover, the activity rates are taken into consideration to classify the faults according to the contribution to the overall seismic hazard.

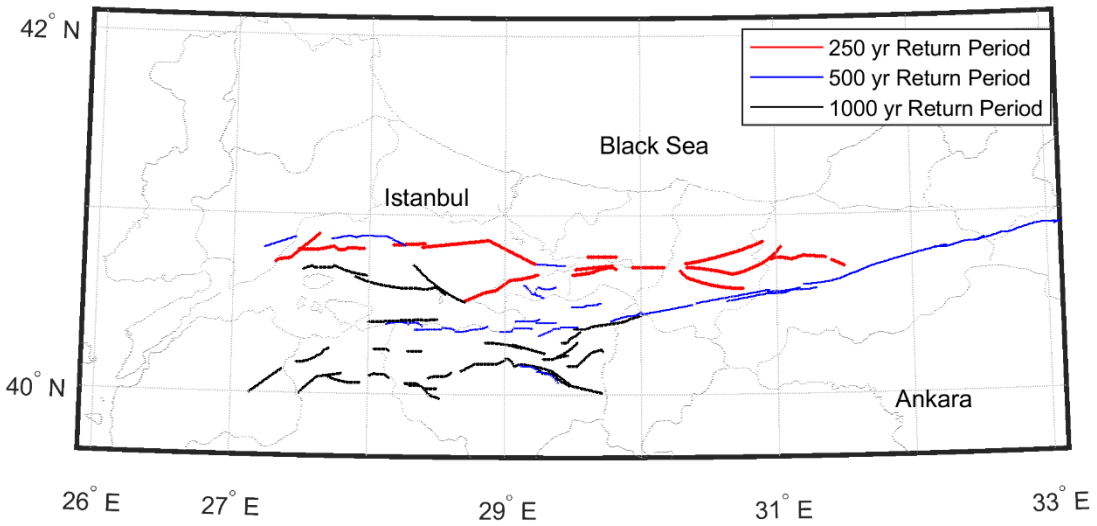


Figure 2 The Mathematical Modelling of Fault Sources within the Close Vicinity of Istanbul

Within the considered region, 93 faults are identified from the official fault map of Turkey (2018) and Kalkan et al., (2009). While the faults in the Sea of Marmara are compiled by using Kalkan et al., (2009) the rest of the faults are compiled from the official fault map (2018). The fault parameters, namely, the fault recurrence intervals are obtained by personal communication with Kocyigit (2010) while the maximum magnitude of earthquakes that could be potentially generated by the fault sources are computed by using the equations in Wells and Coppersmith (1984). In addition, the depths of faults are assumed 20 km with vertical dipping angles.

The mathematical modeling of the magnitude recurrence relationship is based on the probability distribution plots in Figure 3. The probability distribution, fm, is quantified on the basis that total area covered by the probability distribution function equals to 1.

In order to conduct a probabilistic seismic hazard analysis the expected annual rate of exceedence of ground motion level at a site is calculated using

$$\lambda(y>y_0)=\sum_i n_i(m_{min})\int_{m_{min}}^{m_u}\int_r P[y>y_0|m,r]p_i(m)p_i(r)drdm \quad (1)$$

where is the smoothed annual activity rate above minimum magnitude in a seismic source i. is the conditional probability that an earthquake of magnitude m at a distance r from the site produces a ground motion level y greater than y0 . In the equation, . is the probability density function of magnitude within source i, and is the probability density function of distance between the point of source i and the site.

After modification Equation (1) becomes as the following

$$\lambda(y>y_0)=\lambda(m>m_{min})\int_{m_{min}}^{m_{max}}\int_r^{r_{max}} P[y>y_0|m,r]f_m(m)f_{r,}(r)drdm \quad (2)$$

where λ(y>y0) is accepted as the annual occurrence rate of the earthquakes generated by the fault source.

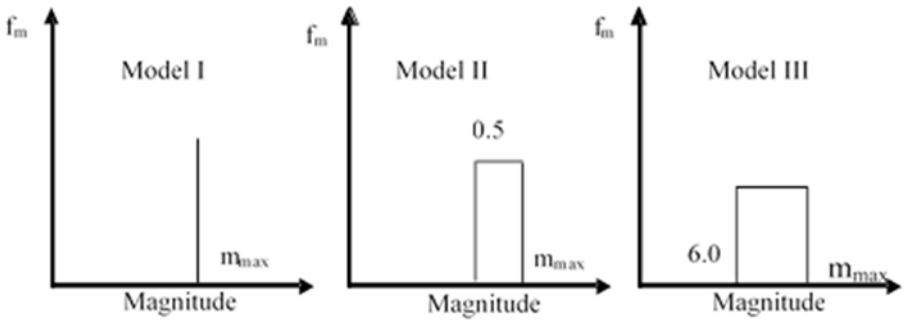


Figure 3. Pure (Left Panel) and Full Characteristic (Central and Right Panels) Magnitude Recurrence Models used for Fault Sources

For pure characteristic model, there is only a single magnitude value to be considered, which has a single return period and annual occurrence rate. Therefore, the rate of occurrence of the earthquakes with magnitude greater than mmin becomes the annual occurrence rate of the characteristic earthquake. For the other two full characteristic models, the annual occurrence rate is accepted as constant and the same for all the considered magnitudes as well. For practical purposes discretization is performed and the integral is converted into summations as the following

$$\lambda\left(y>y_0\right)=\lambda\left(m_i>m_{min}\right)\sum_{j=1}^{n_m}\sum_{k=1}^{n_r} P\left[y>y_0\left|m_j,r_k\right.\right]P(m_i=m_j)P(r_i=r_k) \tag{3}$$

where possible mi and ri values are discretized into nm and nr intervals. P(mi=mj) takes the value of 1 for pure characteristic model since there is only a single magnitude. For the distance parameter, the distance is accepted as the closest distance since the earthquakes are accepted to rupture the entire segment or part of the segment for the two full characteristic models. For the pure characteristic model, P(ri=rj) is always equal to 1 in equation (3). Indeed, for the other two full characteristic models, since the earthquakes are accepted to rupture a part of the segment that could generate the earthquakes with the considered magnitude, mj, P(ri=rj)is always dependent on the considered earthquake magnitude in equation (3). The ratio of the length of the fault that is ruptured by the considered earthquake to the total length of the fault, expresses the considered probability.

$$P(r_i=r_k)=\left[L_i\left|m_j,r_k\right.\right]\Big/\left[L_{max}\left|m_{max},r_k\right.\right] \tag{4}$$

As presented in equation (5), P(mi=mj) takes the same values depending on the level of discretization and the maximum magnitude earthquake that could be generated by the associated fault.

$$P(m_i=m_j)=1/n_m \tag{5}$$

The PSHA procedures for the fault sources simpler than the point sources since the computation of the probability functions of the magnitude and the distance terms are very straightforward. A MATLAB program was developed as all the related seismic source parameters are loaded to the program. Though, the selection of the ground motion prediction equation (GMPE) is one of the most crucial parts in the seismic hazard analysis, for the purpose of study, GMPE proposed by Akkar and Cagnan (2010) is considered to be appropriate. Indeed, any GMPE would also serve the purpose of the study, since the only purpose of the study is to show the relative influence of the fault models over the hazard.

3. Results

The maps of peak ground acceleration for 10% of exceedence probability in 50 years with 475 years of return period are shown in Figure 4. The highest PGA values are observed around the northern branch of the NAF where there is a density of the faults and associated characteristic earthquakes with larger magnitude and higher frequency.

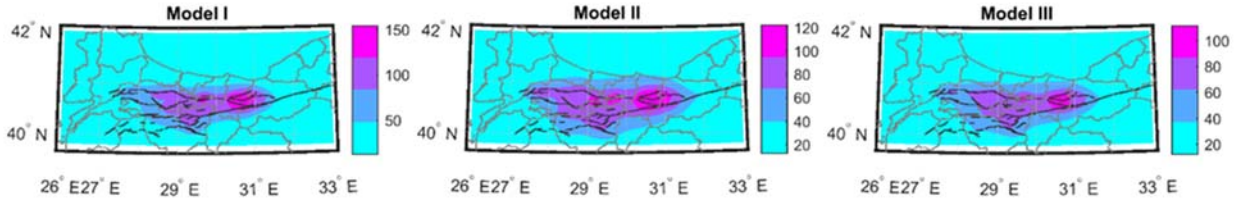


Figure 4. Seismic Hazard Maps Developed for Three Recurrence Models and for 10% Probability of Exceedance in 50 years for PGA Values (PGA in cm/s2, NEHRP B/C Boundary Site

Maximum values reach above 150 cm/s^2 for pure characteristic model (Model I), while for value goes as high as 120 cm/s^2 and 100 cm/s^2 in Model II and Model III respectively. The fact that Model II yielded higher hazard rates compared to Model III, is not surprise since the probability of occurrence of an earthquake at a specified magnitude is higher (See equation 5.). For better visual expression, the response spectrum curves for Istanbul, Bursa and Kocaeli is obtained. The relative contribution of fault sources and each model to the response spectrum curves is displayed in Figure 5. In all three cases, for the entire range, Model 1 has higher values followed by Models II and III.

In summary, according to Figure 4 and 5, the selection of the fault magnitude recurrence model could be the determining factor in the overall seismic hazard. Though the ordering of the seismic hazard rates from high to low and the respective models makes sense, one of the main issues was whether the difference was significantly high or insignificant enough to be ignored. Obviously, the difference is quite large enough (Table 1) and one should be very careful which model to use. The PGA and SA (T=0.2 s, 1.0 s) values are summarized in Table 1, which can be used as a numerical reference on how big the influence of any model would be. Indeed, according to the values in Table 1, the spectral acceleration values ranges as much as 33% of the highest value which are observed for Model I. Figure 6 adds visual dimension to the variation of spectral acceleration values with respect to each model and for the studied city centers.

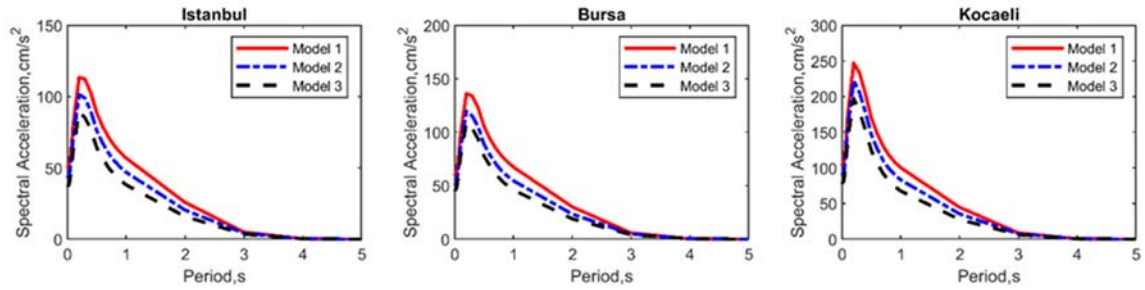


Figure 5. The Contribution of Fault Sources per Each Model to the Response Spectrum Curves Obtained for Istanbul, Bursa and Kocaeli City Centers

In summary, according to Figure 4 and 5, the selection of the fault magnitude recurrence model could be the determining factor in the overall seismic hazard. Though the ordering of the seismic hazard rates from high to low and the respective models makes sense, one of the main issues was whether the difference was significantly high or insignificant enough to be ignored. Obviously, the difference is quite large enough (Table 1) and one should be very careful which model to use. The PGA and SA (T=0.2 s, 1.0 s) values are summarized in Table 1, which can be used as a numerical reference on how big the influence of any model would be. Indeed, according to the values in Table 1, the spectral acceleration values ranges as much as 33% of the highest value which are observed for Model I. Figure 6 adds visual dimension to the variation of spectral acceleration values with respect to each model and for the studied city centers.

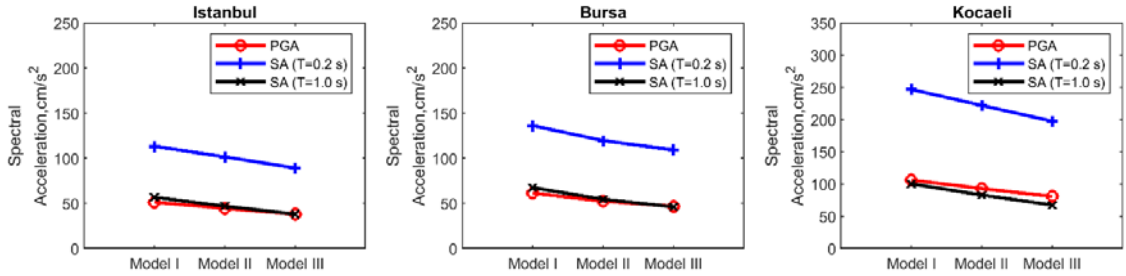


Figure 6. The Variation of PGA and SA (T=0.2 s, T=1.0 s) values Obtained for Istanbul, Bursa and Kocaeli City Centers with respect to Model I,II and III

Another fact worth mentioning is that, since there is not any criterion to evaluate the seismic hazard values in terms of reflecting the real physical values, it is not easy to decide whether there is any overestimation or underestimation. However, since the difference of the hazard rates are very significant, depending on the selection of the model, the seismic hazard values totally change.

As the literature offers very different views on the characteristic earthquake models and especially pure characteristic model receive the most critique, one could sway into using the full characteristic model in the seismic hazard analysis. However, this time the question becomes which full characteristic model is more suitable for the analysis. Due to the considerable variation of hazard rates between Model II and Model III (Figures 4 & 5), it is not easy to choose the appropriate model. Indeed, Model II has more pronounced in the literature and the establishment of the characteristic earthquake model already based on a limitation of the characteristic magnitude range as in Model II. Consequently, the selection of the best applicable model could be dependent on the subjective approach of the user unless there is sufficient evidence on the section of faults about the applicability of each model.

Table 1. The PGA and Spectral Acceleration Values (cm/s2) for Istanbul, Bursa and Kocaeli

	Istanbul			Bursa			Kocaeli		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
PGA	51,33	44,52	38,07	61,45	52,47	46,80	106,01	93,02	80,82
PGA*	1,00	0,87	0,74	1,00	0,85	0,76	1,00	0,88	0,76
SA (T=0.2 s)	113,41	101,50	89,15	136,22	119,53	109,26	246,92	222,07	197,42

SA (T=0.2 s)*	1,00	0,90	0,79	1,00	0,88	0,80	1,00	0,900	0,80
SA (T=1.0 s)	56,83	46,85	38,07	67,44	54,63	46,05	100,24	83,07	67,47
SA (T=1.0 s)*	1,00	0,82	0,67	1,00	0,81	0,68	1,00	0,83	0,67

*Normalized Values

Another fact worth mentioning is that, since there is not any criterion to evaluate the seismic hazard values in terms of reflecting the real physical values, it is not easy to decide whether there is any overestimation or underestimation. However, since the difference of the hazard rates are very significant, depending on the selection of the model, the seismic hazard values totally change.
As the literature offers very different views on the characteristic earthquake models and especially pure characteristic model receive the most critique, one could sway into using the full characteristic model in the seismic hazard analysis. However, this time the question becomes which full characteristic model is more suitable for the analysis. Due to the considerable variation of hazard rates between Model II and Model III (Figures 4 & 5), it is not easy to choose the appropriate model. Indeed, Model II has more pronounced in the literature and the establishment of the characteristic earthquake model already based on a limitation of the characteristic magnitude range as in Model II. Consequently, the selection of the best applicable model could be dependent on the subjective approach of the user unless there is sufficient evidence on the section of faults about the applicability of each model.

4. Conclusion

Within this context, not surprisingly the characteristic model with a single magnitude clearly generates more hazard. The difference with the lowest hazard generating model, which is Model III (see figure 3) at times goes as high as 30%. Considering the importance of seismic hazard values, which are used to design our buildings, the implications of this difference cannot be ignored. Indeed, depending on the fault magnitude recurrence model used, the design approach could sway from moderate to conservative one. Not only are the economics of the buildings but the functionality of the buildings also prone in such cases. Henceforth, the selection of the right fault magnitude recurrence model is of high importance.

Secondly, as the range of probability distribution of magnitudes of fault magnitude recurrence models becomes wider, the seismic hazard becomes smaller. This fact, which could be proved mathematically, is not unanticipated. The fault sources that continuously generate an earthquake with a single large magnitude, is much more threatening than faults, which produce earthquakes with a range of magnitudes. The reasoning behind this phenomenon lies within the faults structural characteristics, as some faults persistently produce a single magnitude earthquakes while other might produce earthquakes with a range of magnitudes. Therefore, knowledge of behavior of each fault is crucial.

Lastly, it should also be mentioned that, since there is not an exact hazard values to compare, none of the models could be attributed for overestimation or underestimation. Therefore, in order to reduce the uncertainty caused by the fault model selection, either a logic-tree method must be developed or a sound and reliable pre-evaluation of the fault sources should be performed in the selection of the best fitting model to the

considered fault sources. In other words, the only way to reduce the uncertainty, the logic-tree method, helps to avoid any overestimation or underestimation of the contribution of faults to the overall seismic hazard.

References

- Akkar, S, Cagnan, Z., (2010), A local ground motion predictive model for Turkey and its comparison with other regional and global ground-motion models, Bulletin of Seismological Society of America, 100(6),pp. 2978-2995
- Felzer, K., (2007), Universality of Gutenberg-Richter Relationship, U.S. Geological Survey, Pasadena, California, USA
- Field, E.H., (2007), Special Issue: Regional Earthquake Likelihood Models. Seismological Research Letters, 78(1), pp. 7-16,
- Grant, L.B., 1996, Uncharacteristic earthquakes on the San Andreas Fault. Science, 272, pp. 826-827
- Jackson, D.D., Kagan, Y.Y., 2011, Characteristic earthquakes and seismic gaps, In: Encyclopedia of Solid Earth Geophysics, Gupta, H. K. (Ed.), Springer pp. 37-40
- Kalkan, E, Gulkan, P, Yilmaz, N, Celebi, M., (2009), Reassessment of Probabilistic Seismic Hazard in the Marmara Region, Bulletin of Seismological Society of America 86(1A), pp. 274–285
- Kagan, Y.Y., (1996), Comment on The Gutenberg-Richter or Characteristic Earthquake Distribution, Which Is It? by Steven G. Wesnousky, Bulletin of Seismological Society of America, 86 (1A), pp. 274–285
- Kagan, Y.Y., Jackson D.D., Geller R.J., (2012), Characteristic Earthquake Model, 1884-2011, R.I.P., Short Communication, Seismological Research Letters, 83(6), pp. 951-953
- Kocyigit, A., (2010), Personal Communication, Department of Geological Engineering, METU, Ankara
- KOERI (Kandilli Observatory and Earthquake Research Institute), 2020, http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/zeqdb/, 28.08.2020
- Naylor, M, Greenhough, J., McCloskey, J., Bell, A.F., Main, I.G., (2009), Statistical evaluation of characteristic earthquakes in the frequency magnitude distributions of Sumatra and other subduction zone regions, Geophysical Research Letters 36, L20303
- Parsons, T., (2008), Monte Carlo method for determining earthquake recurrence parameters from short paleo-seismic catalogs: Example calculations for California, Journal of Geophysical Research, 113
- Page, M, Felzer, K., (2015), Southern San Andreas Fault Seismicity is Consistent with the Gutenberg–Richter Magnitude–Frequency Distribution, Bulletin of Seismological Society of America, 105(4), pp. 2070-2080
- Schwartz, D.P., Coppersmith K.J., (1984), Fault Behavior and Characteristic Earthquakes: Examples from the Wasatch and San Andreas Fault Zones, Journal of Geophysical Research, 89 (B7), pp. 5681-5698
- Scotti, O., Clement, C., Bonilla, F., (2006), Earthquake recurrence models for faults: the crucial role of intermediate magnitude earthquakes in seismic hazard assessment, 4th International Workshop on Statistical Seismology, The

Graduate University for Advanced Studies, Shonan Village Campus, Kanagawa Prefacture, Japan

- Shimazaki, K. and Nakata, T., (1980), Time-predictable Recurrence Model or Large Earthquakes, Geophysical Research Letters, 7, pp. 279–282
- Stirling, M.W., Wesnousky, S.G., Shimazaki, K., (1996), Fault trace complexity, cumulative slip, and the shape of the magnitude-frequency distribution for strike-slip faults: a global survey, Geophysical Journal International 124, pp. 833-868
- Yılmaz, N. and Yucemen, M.S., (2015), Sensitivity of seismic hazard results to alternative seismic source and magnitude-recurrence models: a case study for Jordan, Geodinamica Acta, 27(2-3), pp. 189-202
- Wells, D.L., Coppersmith K.J., (1994), New Empirical Relationships Among Magnitude, Rupture Length, Rupture Width, Rupture Area and Surface Displacement, Bulletin of Seismological Society of America, 84(4), pp. 974-1002
- Wesnousky, S.G., (1994), The Gutenberg-Richer or Characteristic Earthquake Distribution Which is it?, Bulletin of Seismological Society of America 84, pp. 1940-1959
- WGCEP (2006), The Uniform California Earthquake Rupture Forecast and San Andreas Fault Assessment, USC-SCEC/CEA Technical Report #1

Farklı Uçucu Kül, Alkali Aktivatör ve Kür Sıcaklığının Geopolimer Kompozit Malzeme Üretimine Etkisi: Ön Sonuçlar

Neslihan Doğan-Sağlamtimur[1], Ahmet Bilgil[2], Hatice Öznur Öz[2], Kadir Günaydın[3*]
[1] Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye
[2] Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye
[3] Milano Politeknik Üniversitesi, Uzay Bilimleri ve Teknolojisi Bölümü, Milano, İtalya
kadir.gunaydin@polimi.it

Özet: Uçucu kül (UK), termik santrallerin enerji üretmek için kullandıkları öğütülmüş kömürün yanmasıyla ortaya çıkan bir atık/yan üründür. Bu endüstriyel katı atığın hammadde olarak uygun kullanımı ile üstün çevresel yeniden değerlendirme performansı elde edilebilmektedir. Geopolimer kompozit malzeme üretiminde Zonguldak Çatalağzı ve Adana İsken Sugözü Termik Santrali'nden temin edilen UK dolgu ve alkali aktivatörler (NaOH ve Na2SiO3) bağlayıcı olarak kullanılmıştır. İki farklı kürleme sıcaklığında (70 ve 100 °C) üretilen geopolimerlerde temel fiziksel ve mekanik özellikleri ortaya koymak için (i) birim hacim ağırlığı, (ii) eğilme dayanımı, (iii) basınç dayanımı, (iv) su emme ve (v) porozite testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üretilen geopolimer kompozit malzemeler -BHA'ları 2000 kg/m3'den az olduğundan- hafif yapı malzemesidir, çimento içermediklerinden sera etkisine neden olmaz ve inşaat sektöründe kullanmaya uygundur.
Anahtar Kelimeler: Atık kül, çevre, geopolimer kompozit malzeme, yeniden kullanım.

1. Giriş

Endüstrileşmenin bir sonucu olarak insanlar enerji elde etmek amacıyla, termik santral işletmelerine yönelmişlerdir. Enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunun karşılanması sırasında termik santrallerin rolü büyüktür; ancak bu durum çevresel etki bakımından olumsuz sonuçları beraberinde getirmiştir. Neticede dolaylı olarak, solunan hava kalitesinde düşme gözlenmekte, santral bacalarından çıkan katı partiküllerin toprak üzerinde birikmesi sonucu topraktaki besin ve mineraller olumsuz etkilenmekte, su ile etkileşime geçildiğinde yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına ulaşıp içme ve sulama sularına sızmakta, akarsular ile taşınarak deniz suyu kirlenmekte ve deniz canlıları olumsuz etkilenmektedir (Doğan, 2011).

Enerji tüketimindeki artış ve sanayinin gelişmesi sonucu çeşitli endüstriyel atık maddeler oluşmaktadır. Ortaya çıkan bu atık maddeler -toplumsal ve çevresel sorunlar olarak- katı atık sorununu da beraberinde getirmiştir. Bu durumda fosil kaynaklı enerjilerin rolü büyüktür. Toplum ve çevre açısından daha sağlıklı koşullara ulaşmak için fosil kaynakların yerine temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması daha faydalı olacaktır (Kaplan ve Gültekin, 2010). Ancak bu tip çevre dostu enerji kaynaklarının kullanımı yaygın değildir.

Günümüzde farklı tiplerdeki katı atıkların miktarındaki artışın yarattığı ciddi çevresel problemlerden dolayı en önemli sorunlardan biri katı atıkların yönetimi olmuştur. Kentlerin büyük bir çoğunluğu katı atık yönetiminde mevcut düzenlemelerin etkin olmayışı, organizasyon, planlama ve atık dönüşüm konusu hakkında bilgi eksikliği ve finansal kısıtlamalardan dolayı sorunlar yaşanmaktadır (Yılmaz ve Bozkurt, 2010).

Termik santraller gibi endüstri kuruluşlarının elektrik enerjisi üretimi esnasında, toz halindeki kömürün yanması sonucu, baca gazları ile sürüklenen ve elektrostatik filtreler yardımı ile tutularak atmosfere çıkışı önlenen mikron boyutunda kül tanecikleri meydana gelmektedir. Endüstriyel bir atık olan ve uçabilen bu küllere uçucu kül (UK) adı verilmektedir (Topçu ve Canbaz, 2001). Çevre sorunlarının en üst seviyede olduğu günümüzde çeşitli ürünlerin üretimi sırasında elde edilen yan ürün veya atıkların değerlendirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Sorun teşkil eden endüstriyel atıkların farklı proseslerde kullanılarak değerlendirilmesi, maliyetin düşürülmesi ve çevre sorunlarının da giderilmesine yardımcı olduğu için üzerinde durulması gereken konulardan birisidir. UK'nın termik santrallerde yüksek oranda atık malzeme olarak açığa çıkması, bu malzemenin farklı kullanım alanı bularak uzaklaştırılması UK'nın geri dönüşüm sorununa ve bertarafına çözüm aranması gerekliliği sonucunu da beraberinde getirmiştir (Topçu ve Canbaz, 2001).

UK'ların fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri incelendiğinde, bunların inşaat sektöründe rahatlıkla kullanılabileceği ve dolayısıyla bir yandan malzeme ve enerji üretiminde ekonomi sağlanırken diğer taraftan çevre kirliliğinin önlenmesi ile ekolojik dengenin korunması da mümkün görülmektedir (Aruntaş, 2006).

UK'ların inşaat sektöründe diğer kullanım alanı ise hafif yapı malzemesi sınıfından geopolimer sentezinde kullanılabilirliğidir. Geopolimer üretimi, atık malzeme olan UK'nın yeniden kullanılmasının farklı alternatiflerinden seçilmiştir. Geopolimer teknolojisi, UK kullanımına çevre ve ekoloji üzerindeki olumsuz etkilerini önleyerek yeni ve iyi bir çözüm sunar (Yaprak ve Kaplan, 2016).

Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda ısıl kürleme işleminin geopolimerizasyon sürecini etkileyen önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Geopolimer üretimi için gerekli efektif kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için önerilen kürleme sıcaklığı 30 ve 90 °C aralığı olarak belirtilmiştir (Adam ve Horianto, 2014). Diğer taraftan daha iyi mekanik özelliklere sahip geopolimer elde edilebilmesi için gerekli aktivatör konsantrasyonlarının kürleme sıcaklığı ve zamanından daha önemli olduğu vurgulanmıştır (Vargas vd., 2011). Bu çalışmalar göz önünde bulundurularak optimum mekanik özelliklere sahip geopolimer malzeme üretebilmek için bu çalışmada farklı lokasyonlardan elde edilen UK'lar kullanılmıştır ve geopolimer üretebilmek için gerekli alkali aktivatörler (NaOH ve Na_2SiO_3) farklı oranlarda kullanılarak ve farklı kür sıcaklıklarında (70 ve 100 ^oC) üretim yapılmıştır. Böylece çevre-dostu geopolimer kompozit malzeme (GKM) üretimine bu değişkenlerin etkisi ele alınmıştır.

2. Materyal ve Metot

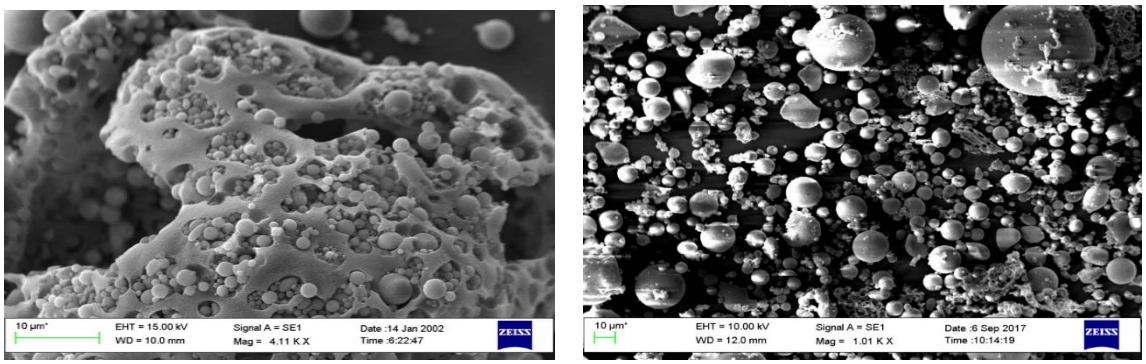
2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan materyaller İsken Termik Santrali UK (İSTSUK), Çatalağzı Termik Santrali UK (ÇTSUK), alkali aktivatörler (NaOH ve Na_2SiO_3) ve şebeke suyudur. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Merkezi Atık Teknolojileri Laboratuvarı'na getirilen İSTSUK ve ÇTSUK 500 μm elekten elendikten sonra, kimyasal kompozisyon analizi X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF, Panalytical/Zetium) kullanılarak yapılmıştır. İSTSUK ve ÇTSUK'larının SiO_2 ve Al_2O_3 miktarları toplamı belirgin şekilde yüksektir (silisyum+alüminyum içeriği %80'nin üzerindedir, sırasıyla %80,16 ve %83,74); SiO_2/Al_2O_3 oranları ise 2.90 ve 2.07'dir

(Tablo 1). Bu oksitler geopolimerik reaksiyonun temel bileşenleridir ve birçok araştırmacı tarafından belirtilen değer aralığındadır (Jimenez ve Palomo, 2005; Diaza vd., 2010; Davidovits, 2020). Hammadde olarak kullanılan bu UK'lar, kimyasal bileşimleri sayesinde, GKM üretmek için çok uygundur. İSTSUK ve ÇTSUK morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss/Evo 40) kullanılarak belirlenmiş, yüzeylerinin nispeten pürüzsüz ve farklı olduğu yorumlanmıştır. Bu atık küller, yüzey alanı ölçüm cihazı (BET, Quantachrome/NOVA Touch LX4) ile analizlenmiştir; BET değerleri sırasıyla 1,11 ve 2,26 m^2/g bulunmuştur (Tablo 1). UK'lar için elek analizi TS EN 933-10'a göre yapılmış, İSTSUK'nın ÇTSUK'ya göre daha ince tanecikli olduğu gözlenmiştir (Şekil 2).

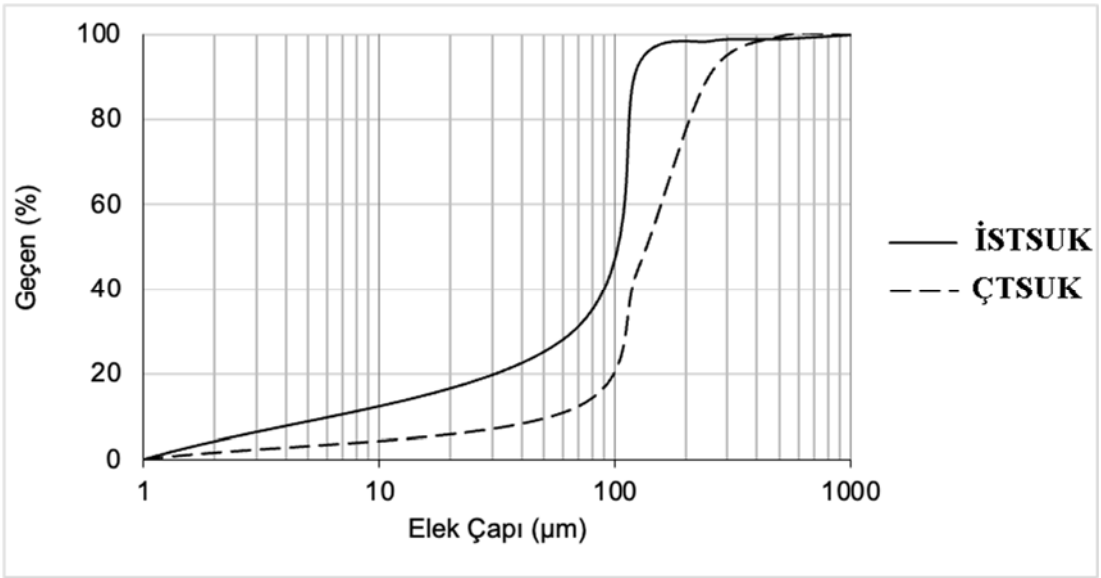
Tablo 1. UK'ların fiziksel ve kimyasal analizleri

Oksitler (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	SO_3	Diğer	BET	Kızdırma Kaybı (LOI)	Özgül ağırlık
İSTSUK	62.28	21.46	7.01	1.53	0.26	2.37	3.81	0.07	1.21	2.26%	1.78%	2.25
ÇTSUK	54.08	26.08	6.68	2.00	0.79	2.67	4.53	0.73	2.44	1.11%	1.52%	2.04



(a) (b)

Şekil 1. İSTSUK (a) ve (b) ÇTSUK SEM görüntüleri



Şekil 2. UK'ların granülometrik dağılımı

Çalışmada materyal olarak kullanılan alkali aktivatörler, çözünmüş halde bulunan sıvı 12M NaOH ve içeriği Na_2O=%14.7, SiO_2=%29.4 ve H_2O=%55.9 olan Na_2SiO_3'tır.

2.2. Metot

Bu çalışma -kullanılan aktivatörlere göre- iki gruba ayrılarak yürütülmüştür. Birinci grupta NaOH, ikinci grupta Na_2SiO_3 aktivatör olarak kullanılmıştır. Her iki grupta da aynı karışım oranları ve kürleme sıcaklıkları seçilerek, kullanılan aktivatörlere göre ürünlerin temel fiziksel ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. UK-alkali aktivatör karışım oranları birçok farklı denemeler içeren bir süreç sonrasında belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan UK'lar ile alkali aktivatörlerin birim hacim ağırlığı (BHA) birbirinden çok farklı olmadığı için karışım parametrelerinin belirlenmesinde ağırlık esası dikkate alınmıştır. Düşük yüzdeli aktivatör karışımlı numunelere -kıvamın ayarlanabilmesi için- su ilave edilmiştir.

Elde edilen karışımların şekillendirilmesinde 4x4x16 cm boyutlarındaki çimento deney kalıpları (Şekil 3) kullanılmıştır. Karışıma giren malzeme ve aktivatörlerin yüzdece ağırlıkları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. GKM'lerin karışım oranları

Ağırlıkça %	UK	NaOH		Na_2SiO_3		Kür sıcaklığı (ºC)		Adet
		UK	NaOH	UK	Na_2SiO_3			
10	ÇTSK	1000	100			70	100	18
15		1000	150			70	100	18
20		1000	200			70	100	18
25		1000	250			70	100	18
10				1000	100	70	100	18
15				1000	150	70	100	18
20				1000	200	70	100	18
25				1000	250	70	100	18
10	İSTSK	1100	110			70	100	18
15		1100	165			70	100	18
20		1100	220			70	100	18
25		1100	275			70	100	18
10				1100	110	70	100	18
15				1100	165	70	100	18
20				1100	220	70	100	18
25				1100	275	70	100	18
Not : 1 takım numune için [(4x4x16 cm)x3] gerekli miktarlardır.								

Geopolimer malzemenin karışımı sırasında daha önce optimizasyonu yapıp belirlenen miktarda su, masa tipi mikserin içine konmuş, homojen olarak karıştırılan UK eklenerek 1 dk boyunca düşük hızda karıştırılmıştır. Daha sonra mikser orta hıza alınarak NaOH veya Na_2SiO_3 ilave edilip 3'er dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışımlar nispeten akışkan olduğu için burada karıştırma süresi kısa tutulmuştur. Karışımda kullanılacak su miktarı ASTM C1437 standardında (ASTM C1437, 2015) belirtilen akma çapına göre akma tablası deneyi gerçekleştirilerek (14-15 cm çap aralığında olarak) belirlenmiştir.



Şekil 3. Çalışmada kullanılan 4x4x16 cm boyutlarındaki boş kalıp (a) ve GKM yerleştirilmiş kalıp (b)

Harç haline getirilen GKM, şekil kazandırmak amacıyla, 4x4x16 cm boyutundaki dikdörtgen prizma biçimindeki kalıplara (Şekil 2) dökülmüştür. Ardından laboratuvar tipi etüvde 70 ve 100 ^oC sıcaklıklarda sırasıyla 48 ve 24 saat kürlenmiştir (70 ^oC tam kürlenme olmadığı gözlendiği için 48 saat sürede kürlenmiştir). Kürlenen GKM'ler kalıplardan söküldükten sonra test yaşlarına (7, 28 ve 90. günler) kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir.

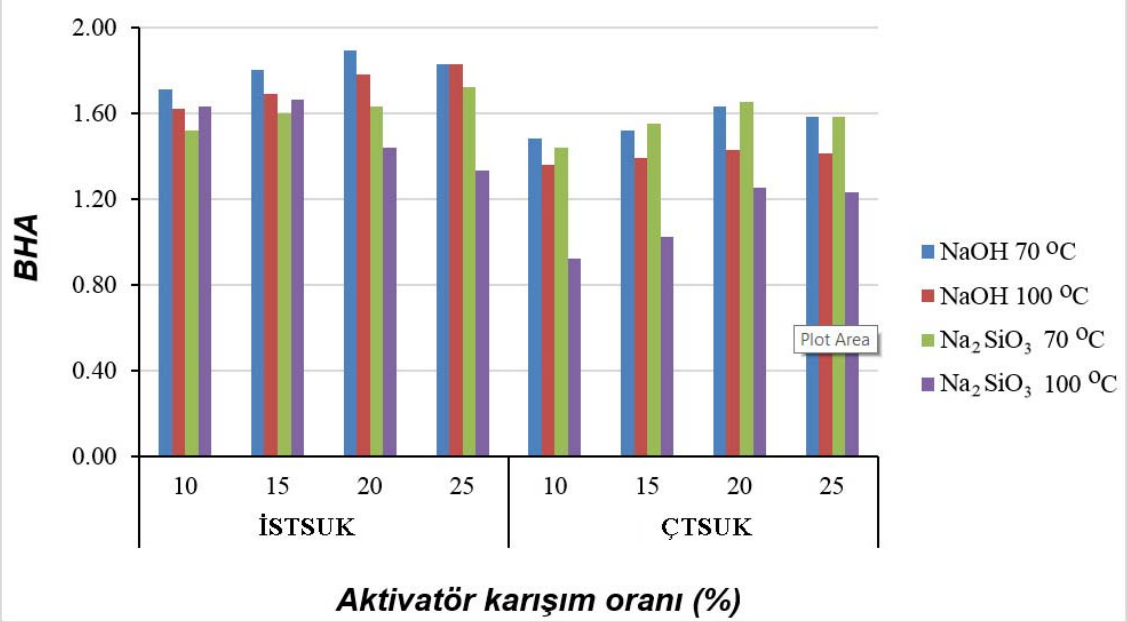
Bu çalışmada her bir kalıptaki 3'er adet bulunan paralel GKM'lerin BHA'sının aritmetik ortalaması alınarak o numuneye ait BHA elde edilmiş, ASTM C642 (2013) standardına göre 28 günlük numunelerin BHA'sı hesaplanmıştır. 7, 28 ve 90 gün test yaşlarında pres cihazına yerleştirilen GKM'lerde ASTM C348 (2014) ve ASTM C349 (2014) standartları uygulanarak eğilme dayanımı (ED) ve basınç dayanımı (BD) testleri gerçekleştirilmiştir. GKM'lerin su emme (SE) deneyi ASTM C642 (2013) standardına göre yapılmıştır; GKM'ler Archimedes terazisinde tartılıp su içerisindeki kütleleri belirlenmiştir. Üretilen GKM'lerin porozite deneyi ASTM C642 (2013) standardına göre yapılmıştır. Malzemelerin hacimce olan su emme oranları görünür poroziteye eşittir. Bu malzemelerin porozite hesabı yapılırken SE deneyinde kullanılan parametreler dikkate alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada iki farklı kürleme sıcaklığında (70 ve 100 °C) üretilen GKM'lerin BHA'ları hesaplanarak Şekil 4'de görselleştirilmiştir. En düşük BHA (0,92 g/cm^3) %10 Na_2SiO_3 aktivatör karışımlı 100 °C'de kürlenen ÇTSUK ile üretilen GKM'de ve en yüksek BHA (1,89 g/cm^3) %20 NaOH aktivatör karışımlı 70°C'de kürlenen İSTSUK ile üretilen GKM'de bulunmuştur (Şekil 4).

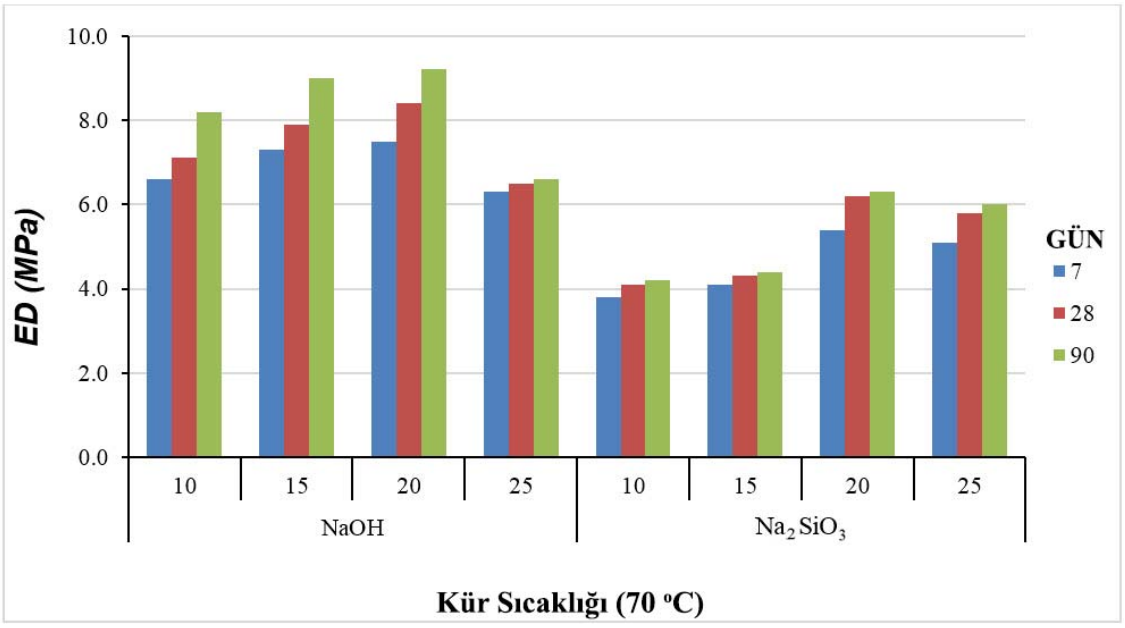
Ürünlerin mikro yapısı incelendiğinde, geopolimer reaksiyonunun alkali aktif çözeltisi ile küresel UK taneciklerinin bir kısmının reaksiyon vererek geopolimer yapısı içinde yer alırken bir kısmının yüksek pH'lı alkali ortamda ve kür ısısı ile parçalandığı, bu nedenle BHA'nın arttığı gözlenmiştir. Özellikle Na_2SiO_3 100 ºC kürlenen numunelerde açığa çıkan hava kabarcığı oluşturarak numunenin genleşmesine sebep olmuş ve BHA düşmüştür (Şekil 4).

Şekil 4'de görüldüğü gibi İSTSUK ile üretilen GKM'lerin BHA'ları Çatalağzı TS UK ile üretilenlere göre daha büyük değerlerdedir. GKM BHA'larının aritmetik ortalaması alındığında İSTSUK ile üretilen numunelerin BHA'ları yaklaşık %17 daha fazla çıkmıştır. Bunun nedeni İSTSUK'da ince malzeme miktarının daha fazla olması ve karışıma giren numune miktarının Çatalağzı ÇTSUK ile üretilen GKM'ye göre %20 daha çok olmasıdır.

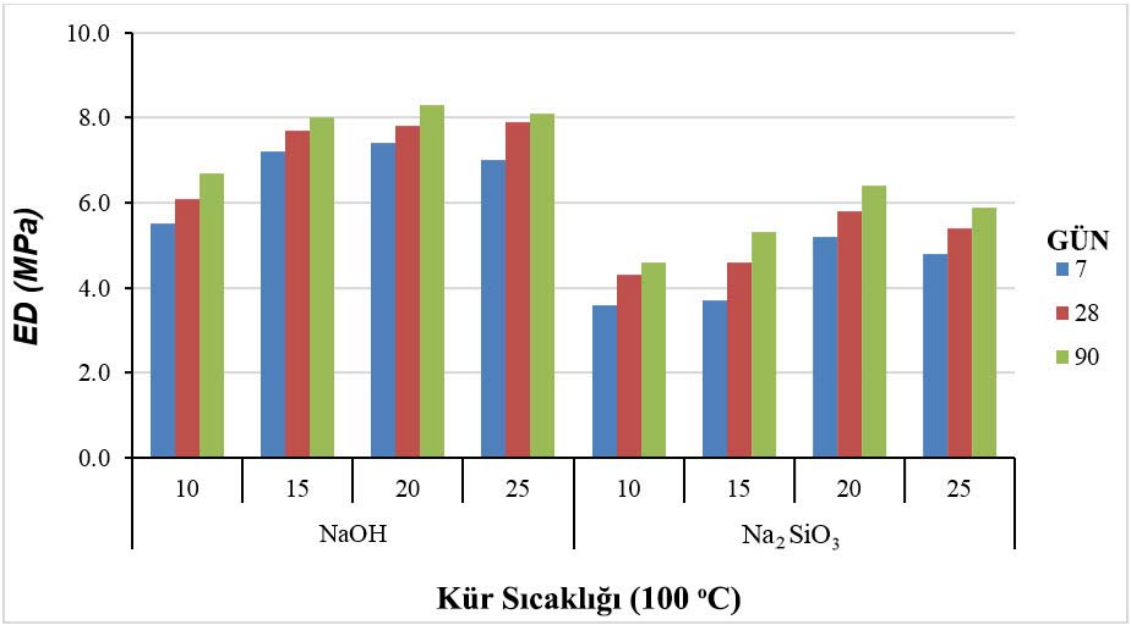


Şekil 4. GKM'lerde farklı UK tipi, alkali aktivatör, karışım oranı ve kür sıcaklığına göre BHA değişimi

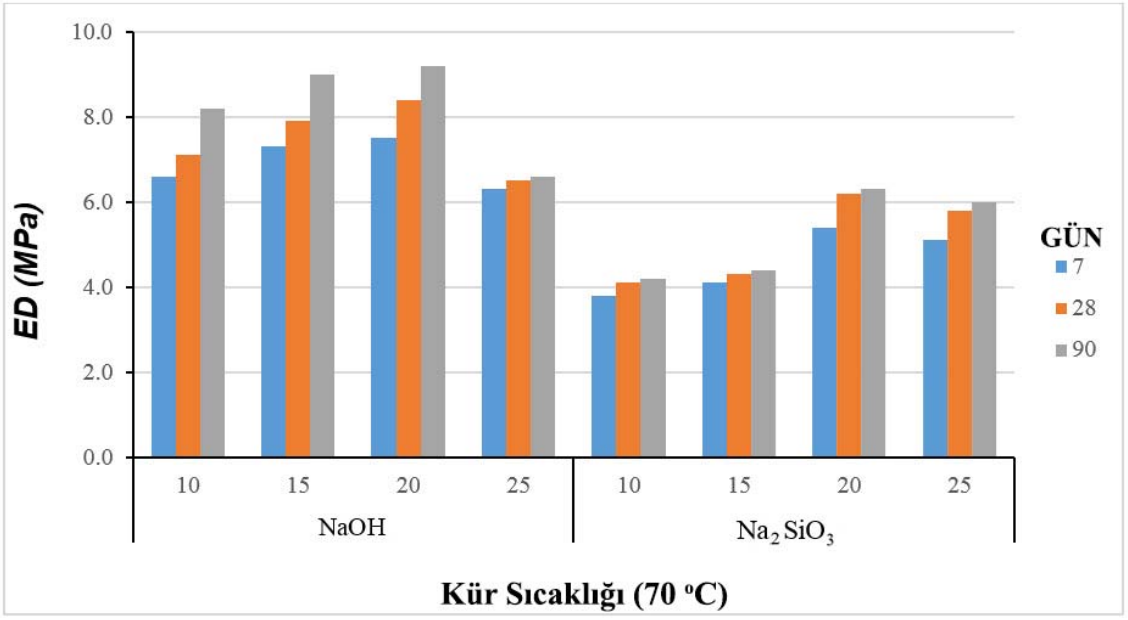
Aynı karışım şartları ve özelliklerinde 4x4x16 cm ebatlarında NaOH ve Na_2SiO_3 alkali aktivatörler ile üretilen GKM'lerin 7, 28 ve 90 günlük BD değerleri belirlenmeden önce ED değerleri ölçülmüş, aritmetik ortalamaları alınmış ve her bir karışımda elde edilen değerler Şekil 5-8'de verilmiştir. En yüksek ED değeri 70 °C'de kürlenen NaOH bağlayıcılı İSTSUK ile üretilen GKM'de 9,2 MPa ve en düşük ED değeri ise Na_2SiO_3 bağlayıcılı ÇTSUK ile üretilen GKM'de 3,6 MPa olarak bulunmuştur.



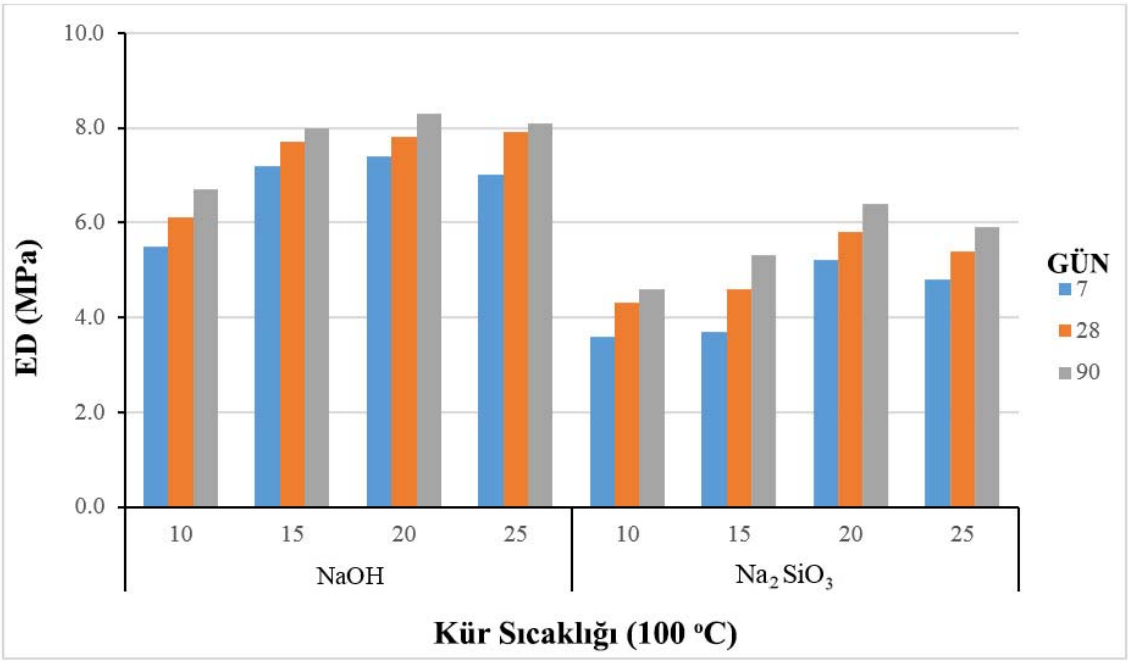
Şekil 5. İSTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 70 °C kür sıcaklığına göre ED değerleri



Şekil 6. İSTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 100 °C kür sıcaklığına göre ED değerleri

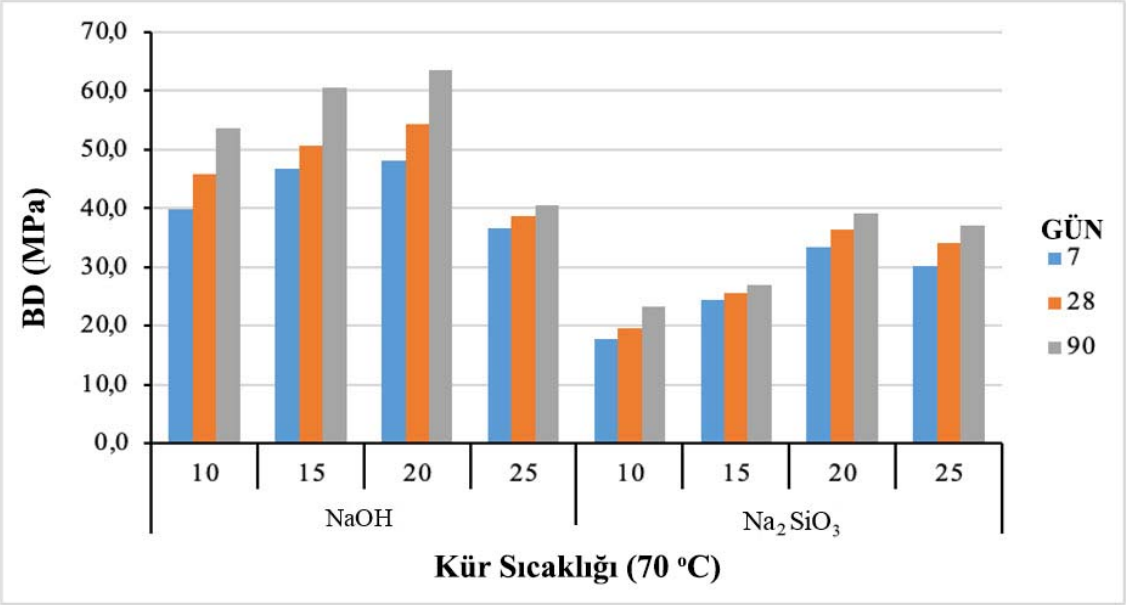


Şekil 7. ÇTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 70 °C kür sıcaklığına göre ED değerleri

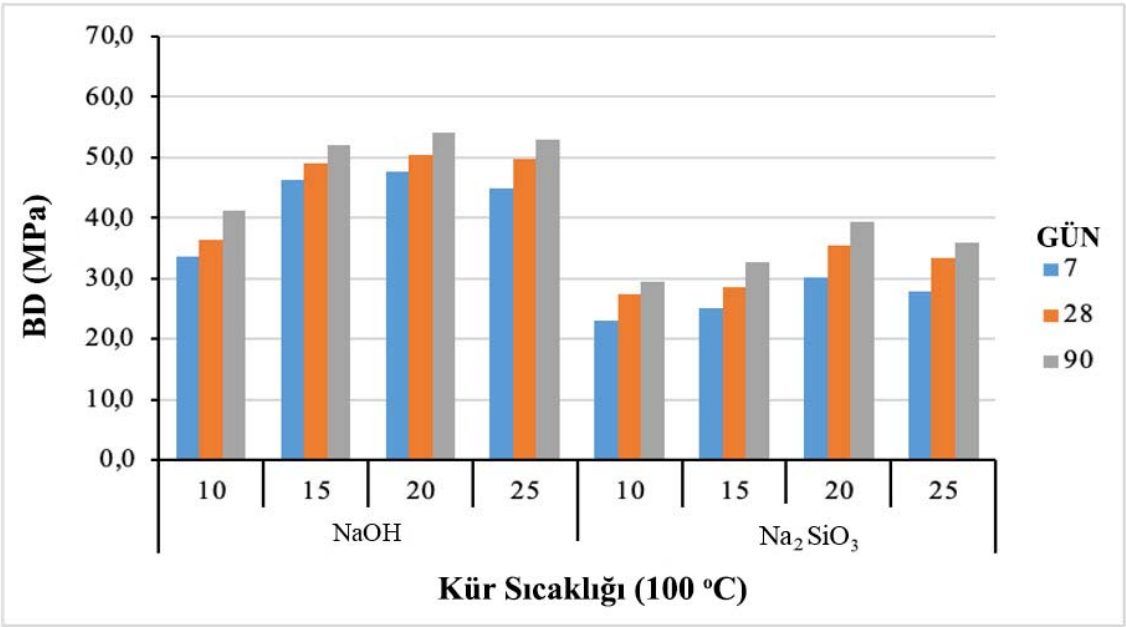


Şekil 8. ÇTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 100 °C kür sıcaklığına göre ED değerleri

Aynı karışım şartları ve özelliklerine göre 4x4x16 cm ebatlarında NaOH ve Na_2SiO_3 alkali aktivatörler ile üretilen GKM'lerin 7, 28 ve 90 günlük BD değerleri ölçülmüştür (Şekil 9-12). Her iki aktivatör ile üretilen farklı sıcaklıklarda hacimsel olarak %20 karışıma sahip olan malzemelerde en yüksek BD değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum malzemenin SiO miktarı ile aktivatör miktarının oranından kaynaklanabilmektedir.



Şekil 9. İSTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 70 °C kür sıcaklığına göre BD değerleri

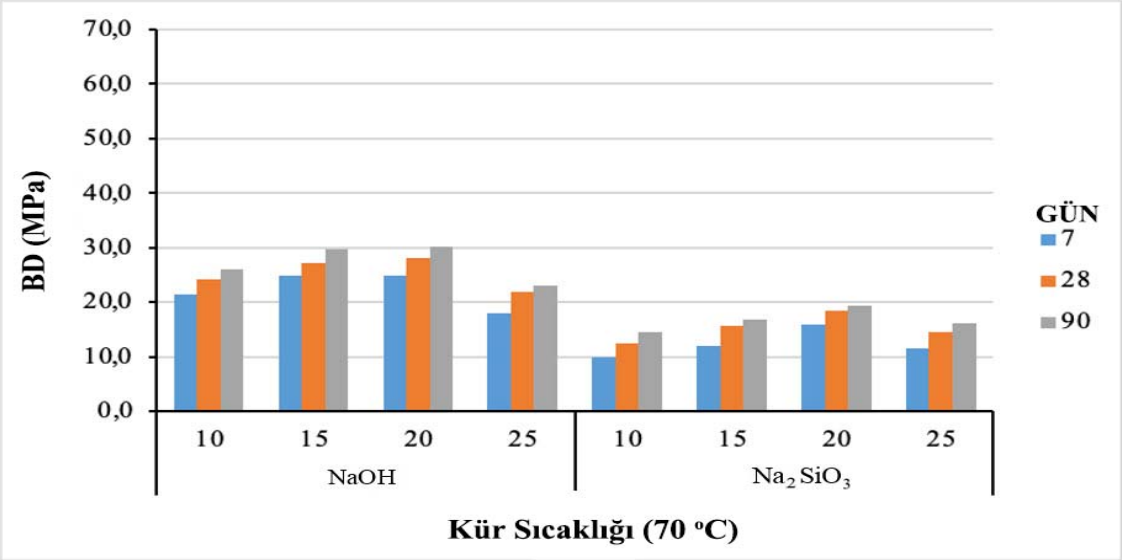


Şekil 10. İSTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 100 °C kür sıcaklığına göre BD değerleri

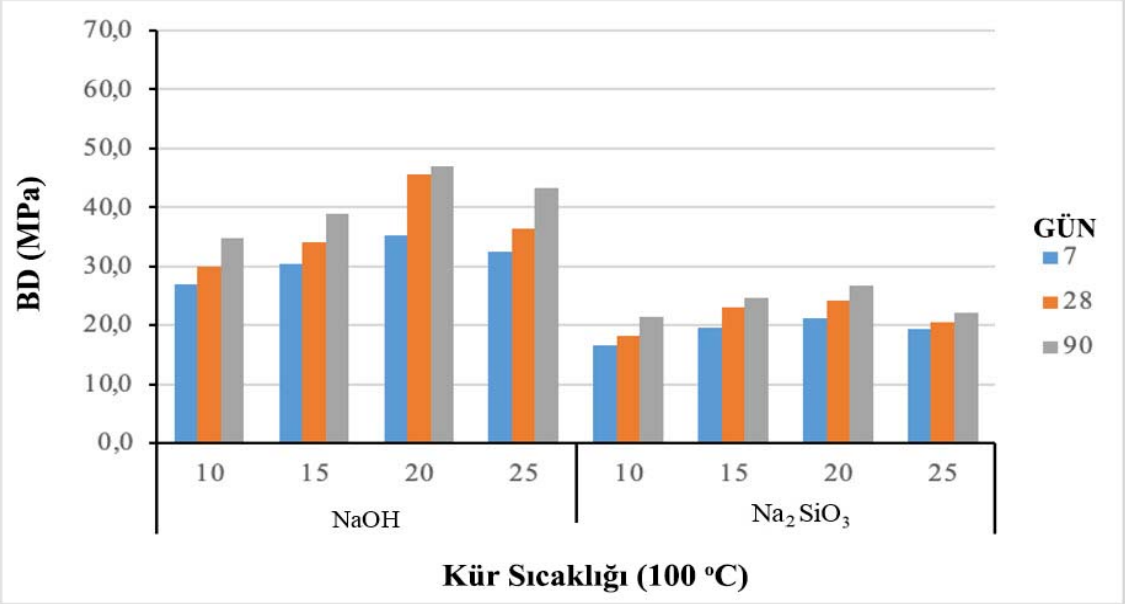
İSTSUK ile üretilen NaOH aktivatörlü 70 °C'de kürlenen GKM'lerde, 100 °C kürlenen GKM'lere göre ortalama %9 daha fazla BD elde edilmiştir. İSTSUK ile üretilen NaOH aktivatörlü GKM'ler için ideal kür sıcaklığı 70 °C olarak belirlenmiştir. Na_2SiO_3 aktivatörlü GKM'lerde ise kürleme sıcaklığının etkisi olmamıştır (Şekil 11).

ÇTSUK ile üretilen GKM'lerde İSTSUK ile üretilen GKM'lere göre ters bir durum söz konusudur. NaOH aktivatörlü 100 °C'de kürlenen GKM'lerde, 70 °C'de kürlenen GKM'lere göre ortalama %35 daha yüksek BD bulunmuştur. Aynı durum Na_2SiO_3 aktivatörlü malzemelerde de gözlenmiş, ortalama %25 daha yüksek BD ölçülmüştür.

İSTSUK ile üretilen NaOH ve Na_2SiO_3 aktivatörlü karışımlar için ideal kür sıcaklığı 100 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 12).



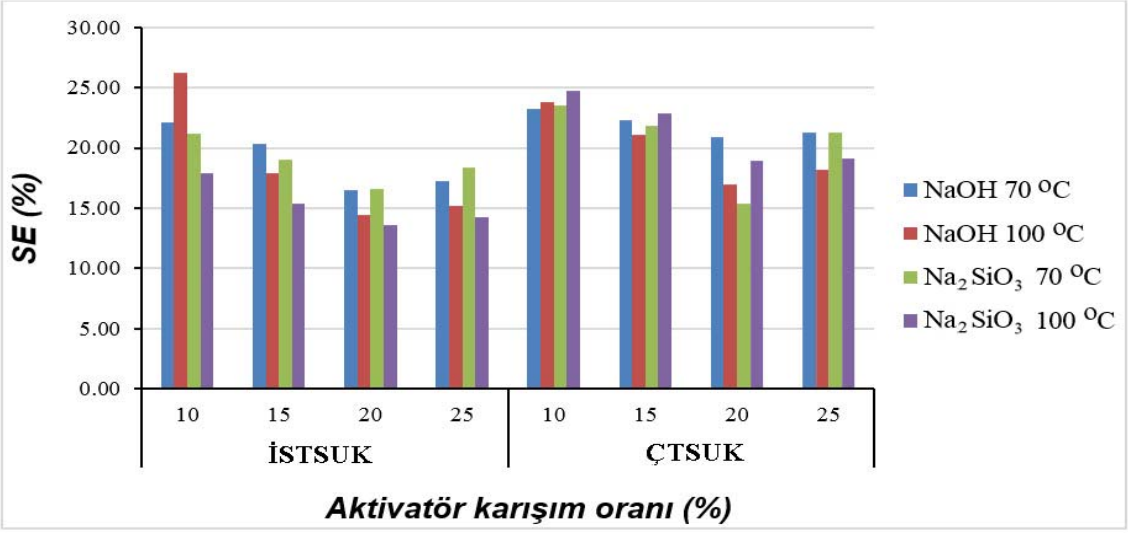
Şekil 11. ÇTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 70 °C kür sıcaklığına göre BD değerleri



Şekil 12. ÇTSUK kullanılarak üretilen GKM'lerde farklı alkali aktivatör, karışım oranı ve 100 °C kür sıcaklığına göre ED değerleri

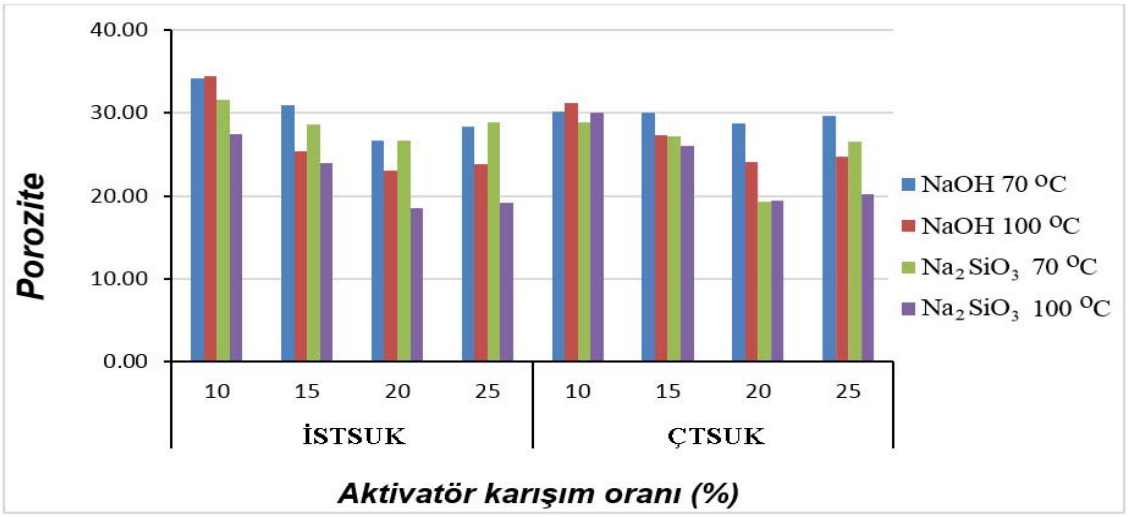
GKM'lerin BD/ED değerlerinin, İSTSUK ve ÇTSUK ile üretilen GKM'lerde yaklaşık ortalama 1/15 oranında olduğu hesaplanmıştır (Şekil 5-12). Normal betonlarda bu oranın yaklaşık 1/9 ile 1/12 aralığında olmasından dolayı bu malzemelerin ED'lerinin normal betonlara göre yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, GKM'lerin ağırlıkça SE yüzdesi hesaplanmış, İSTSUK ve ÇTSUK SE %lerinin farklılık gösterdiği bulunmuştur (Şekil 13).



Şekil 13. GKM'lerde farklı UK tipi, alkali aktivatör, karışım oranı ve kür sıcaklığına göre SE değişimi

İSTSUK ve ÇTSUK ile üretilen GKM'lerin tane dağılımı farklılık göstermektedir; İSTSUK daha incedir. Bu durum boşluksuz malzeme üretimine neden olmaktadır. Bundan dolayı İSTSUK ile üretilen GKM'ler daha az %SE değerlerine sahip olmuştur (Şekil 13). İSTSUK ve ÇTSUK ile üretilen bütün GKM'lerin SE %lerinin aritmetik ortalamaları hesaplandığında sırasıyla %17,5 ve %21 bulunmuştur.



Şekil 14. GKM'lerde farklı UK tipi, alkali aktivatör, karışım oranı ve kür sıcaklığına göre porozite değişimi

Porozite malzemelerin boşluk oranını ifade etmektedir. Yoğun malzemelerde kütlece su emme ile porozite değerlerinin birbirine yakın olması, bu malzemelerin içinde mevcut olan gözeneklerin tamamına yakın kısmının suyla doldurulduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, bütün numunelerde porozite değerleri -karışım oranlarına göre- birbirine yakın sonuçlar vermiştir (Şekil 14). Reaksiyon sonunda alüminatlar silis ile reaksiyona girerek camsı bir yapıya büründüğü için porozite değerlerinde azalma gözlenmiştir.

4. Sonuçlar

Sanayide hammadde-proses-ürün üç ayağı söz konusudur ve çoğu endüstri kuruluşunda atık oluşumu kaçınılmaz bir sonuçtur (Doğan-Sağlamtimur vd., 2016). Atığın başka bir ürüne dönüştürülmesi, atık yönetim hiyerarşisi piramidinde "yeniden kullanım (reuse)" olarak belirtilmiştir. Dünya'da ve Türkiye'de endüstriyel atıklar yeniden kullanım yoluyla değerlendirilirse doğal hammadde ve ekolojik denge korunabilir, çevre kirliliği önlenebilir, sera gazı emisyonu azaltılabilir, ekonomik malzeme üretilebilir, atıkların yeniden kullanımıyla ülke ekonomisine ve öncelikli bir politika hedefi olarak benimsenmiş sürdürülebilir çevre ve kalkınmaya katkı sağlanabilir. Geopolimer malzemelerin yaşam döngüsü analizi incelendiğinde, malzeme üretimi ile ilgili tüm endüstriyel prosesler göz önünde bulundurulurken kullanım aşamaları (beşikten mezara), değerlendirilmesi (geri dönüşüm, yeniden kullanım, düzenli depolama, vb.) ve kaynak tüketimi (enerji tüketimi ve hava, su, toprak emisyonları) incelendiğinde bu malzemelerin karbon ayak izini azaltıcı yönde katkı sağladığı belirtilmiştir (Erdoğan, 2014).

Bu çalışmada üretilen GKM'lerin fiziksel-mekanik test verileri dikkate alındığında:

- İSTSUK ve ÇTSUK ile üretilen GKM'lerde kütle yoğunluğunda bir azalma görülmüştür. Buna malzemenin karışım suyunun hızlı buharlaşmaması neden olabilir. Kimyasal bağlayıcı olarak NaOH ve kürleme sıcaklığı 70 ^{o}C uygulandığında İSTUK ve ÇTSUK ile üretilen GKM'lerde en yüksek BHA değerine ulaşılmıştır. Na_2SiO_3 aktivatörlü 100 ^{o}C'de kürlenen ÇTSUK ile üretilen malzemelerde ise en düşük BHA değeri bulunmuştur.
- Üretilen bütün GKM'lerde %20 bağlayıcı karışım oranlarında optimum ED değeri elde edilmiştir.
- Çalışmada üretilen GKM'lerde NaOH'ın kimyasal bağlayıcı olarak kullanılması BD değerini optimum orana kadar arttırmıştır. Na_2SiO_3'lı karışımlarda ise silisin artmasına bağlı olarak BD değeri azalmıştır. Karışımda toplam Si oranının alüminyum oksite göre artmasının ve alüminyum silikat bileşiklerinin fazla miktarda oluşmasının BD değerleri üzerinde olumsuz etki yarattığı düşünülmektedir. Bu nedenle Na_2SiO_3 aktivatörlü GKM'lerde NaOH aktivatörlü GKM'lere göre düşük BD değerleri bulunmuştur.
- İSTSUK ile ÇTSUK ile üretilen GKM'lerde sırasıyla SE azalmış ve artmıştır. Bu sonuç BHA ile doğrusal bir ilişki içindedir.
- Bütün parametreler gözönünde bulundurulduğunda İSTUK ve ÇTSUK ile üretilen GKM'lerde optimum değerler bağlayıcı oranının %20 olduğu karışımlarda elde edilmiştir.

Bu çalışmada, üretilen kabul edilebilir bir dayanıma (ED ve BD) sahip GKM'ler, inşaat sektöründe farklı amaçlarla kullanılabilecek yapı malzemesi mekanik-fiziksel özellikleri göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, "Development of Eco-friendly Composite Materials based on Geopolymer Matrix and Reinforced with Waste Fibers" başlıklı Avrupa Birliği Çerçeve Program (AB FP7) kapsamında kabul alan 7 ülke katılımlı ELAC2015/T02-0721 nolu ve Türkiye'yi temsil eden TÜBİTAK'ın 116Y549 numara ile "Geopolimer Matrikse Dayalı Atık Lifler ile Güçlendirilmiş Çevre Dostu Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi" başlığıyla

kayıtlarına aldığı uluslararası projenin bir parçasıdır. Çalışmanın bazı kısımlarına sundukları katkı için Çevre Yüksek Mühendisleri Türkan Vural ve Elif Süzgeç'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Adam, A.A. and Horianto, X.X.X. (2014). The Effect of Temperature and Duration of Curing on the Strength of Fly Ash Based Geopolymer Mortar. Procedia Engineering, 95, pp. 410-414.
- Aruntaş H.Y. (2006). Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Kullanım Potansiyeli. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 21 (1), ss. 193-203.
- De Vargas, A.S., Dal Molin, D.C.C., Vilela, A.C.F., Da Silva, F.J., Pavao, B. and Veit, H. (2011). The Effects of Na_2O/SiO_2 Molar Ratio, Curing Temperature and Age on Compressive Strength, Morphology and Microstructure of Alkali-Activated Fly Ash-Based Geopolymers. Cement and Concrete Composites, 33(6), pp. 653-660.
- Jimenez, F. and Palomo, A. (2005). Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. Cement and Concrete Research, 35 (10), pp. 1984-1992.
- Davidovits, J. (2020) Geopolymer chemistry and applications, 5th ed. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, ISBN: 9782954453118.
- Diaz, E.I., Allouche, E.N. and Eklund, S. (2010). Factors affecting the Suitability of Fly Ash as Source Material for Geopolymers. Fuel, 89 (5), pp. 992-996 (2010).
- Doğan, M. (2011). Enerji Kullanımının Coğrafi Çevre Üzerindeki Etkileri. Marmara Coğrafya Dergisi, 23, ss. 36-52.
- Doğan-Sağlamtimur, N., Bilgil, A., Demir, M., Yılmaz, M.L., Polat, S., Özen, E. and Dördü, H. (2016). A Reuse Study from Niğde, Turkey: The Conversion of Industrial Ash to Geopolymer. Desalination and Water Treatment, 57, pp. 2604-2615.
- Erdinç, M. (1995) Uçucu Küllü Betonlarda Dayanım ve Klor Geçirimsizliği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 100 s.
- Kaplan, G. ve Gültekin, A.B. (2010). Yapı Sektöründe Uçucu Kül Kullanımının Çevresel ve Toplumsal Etkiler Açısından İncelenmesi. In: International Sustainable Buildings Symposium (ISBS), Ankara, Turkey, ss. 1-8.
- Topçu, İ.B. ve Canbaz, M. (2001). Uçucu Kül Kullanımının Betondaki Etkileri. Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 14 (2), ss. 11-23.
- Yaprak, H. ve Kaplan, G. (2016). Farklı Kür Koşullarının Taban Külü Katkılı Geopolimerlerin Termal ve Mekanik Özelliklerine Etkisi. TÜBAV Bilim Dergisi, 9 (3), ss. 41-51.
- Yılmaz, A. ve Bozkurt Y. (2010). Türkiye'de Kentsel Katı Atık Yönetimi Uygulamaları ve Kütahya Katı Atık Birliği (KÜKAB) Örneği. Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 15 (1), ss. 11-28.

Kalker Kumu İle Üretilmiş Diatomitli Harçların Özellikleri

Mustafa Sarıdemir, Ahmet Yıldırım
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
msdemir@nigde.edu.tr

Özet: Deneysel çalışmada, diatomit içeren kalker kumu kullanılmış harçların 14 günlük mekanik özellikleri araştırılmıştır. Üretilen harç karışımlarında çimento yerine ağırlığınca %0, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında diatomit kullanılmıştır. Üretilen tüm karışımların su/bağlayıcı oranı 0.35 olarak belirlenmiştir. Diatomit ve kalker kumu ile üretilen harçların yayılma değerleri belirlendikten sonra 4×4×16 cm boyutlu numune kalıplarına yerleştirilmiş ve taze birim ağırlık değerleri belirlenmiştir. Numuneler 24 saat sonra kalıplarından çıkarılarak 14 gün boyunca kür havuzunda küre tabi tutulmuşlardır. Kür işleminden sonra numuneler üzerinde sertleşmiş birim ağırlık, eğilme dayanımı ve basınç dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiş ve harçların mikroyapılarını incelemek için polarize ışık mikroskopu (PLM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri yapılmıştır. %15 oranında diatomit içeriğinin harçların mekanik özelliklerinde daha iyi sonuçlar sağladığı belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Kalsine diatomit, Kalker kumu, Eğilme/basınç dayanımı

1. Giriş

Çimento üretiminde CO2 emisyonunu azaltmak için inşaat sektörü ekonomisinin en önemli elemanı olan betonun üretiminde çimento kullanımının azaltılması gereklidir. Bunu sağlamakta yapılarda kullanılacak olan betonların gerekli fiziksel ve mekanik özelliklerini sağlayabilecek şekilde çimento kullanımını azaltmakla olur. Beton üretiminde kullanılan çimentoyu azaltmakta puzolanik malzemelerle mümkün olmaktadır (Andrew 2017; Mikhailova vd., 2019; Ba-Shammakh vd., 2008; Çelikten vd.,2020).

Diatomit, fotosentezin meydana gediği sularda yaşayan silisli alglerin yaşam döngüsünü tamamlayıp çökelmesi ve kabuklarının taşlaşması ile oluşur. (Çetin ve Taş, 2012; Temur, 2001; Önem, 2000; Breese, 1994). Diatome iskeletleri SiO2.nH2O'dan oluşmaktadır. (Çetin ve Taş, 2012; Özbey ve Atamer, 1987; Uygun, 1976; Cummins, 1960). Diatomit yüksek oranda SiO2 içermesi sebebi ile puzolanik malzeme olarak kullanılabilmektedir. Çimento matrisinde, dayanımı sağlayan bileşen kalsiyum silika hidrat jelleri, etrenjit ve Ca(OH)2 bileşenleri bulunmaktadır. Çimento yerine kullanılan puzolanik malzemelerdeki SiO2, Ca(OH)2 ile tepkimeye girerek yeni kalsiyum silika hidrat jelleri oluştururlar. Gözenekli yapısından dolayı çimento yerine kullanılan diatomit daha fazla su emer ve çimento harcının işlenebilirliğini azaltır (Ahmadi vd., 2018). Çimento yerine kullanılan öğütülmüş diatomit içeriğinin basınç dayanımı ve eğilme dayanımını azalttığı görülmüştür. Buna rağmen öğütülmüş diatomitin %5 oranında kullanılması ile öğütülmüş diatomitin puzolanik malzeme standartlarına göre uygun olduğu belirlenmiştir (Degirmenci and Yilmaz, 2009). Ancak öğütülmüş diyatomitin belirli sıcaklıklarda kalsine edilmesi %20 oranlarına kadar çimento yerine kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca su emme özelliğini azaltmakta ve puzolanik bağlayıcı malzeme özelliğini geliştirerek mekanik özelliklere olumlu katkı sağlamaktadır (Sarıdemir vd., 2020).

Kalker taşı ($CaCO_3$) doğada bol miktarda bulunan ve kireç üretiminde kullanılan karbonat mineralidir. Kalker taşı genellikle $CaCO_3$ veya $CaCO_3$ ve $MgCO_3$ kombinesinden oluşmaktadır. Yapılarında farklı çok az oranlarda demir, alüminyum, kükürt ve silisyumda bulunabilmektedir. Kalker taşı yaklaşık 700 ^oC üzerindeki yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığı zaman yapısında bulunan CO_2 mineralojik yapıyı terk eder ve sönmemiş kirece (CaO) dönüşür. Kalker taşının betonun en büyük bileşeni olan agrega yerine kırılarak kullanılması alternatif bir malzeme oluşturmaktadır. Kalker agregası ile üretilen betonlarda 700 oC sıcaklık uygulamasından sonra büyük hasarlar meydana gelmekte ve su ile temas halinde Ca(OH)2'te dönüşmektedir (Bekem, 2010).

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan portland çimentosu Niğde Çimsa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir. Deneysel çalışmada TS EN 197–1 (2012) standardına uygun eken dayanımı yüksek olan CEM-I 42.5R tipi Portland çimentosu kullanılmıştır. CEM-I 42.5R Portland çimentosunun fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 Çimento ve diatomitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal bileşenler (%)	CEM-I 42.5	ÖKD
SiO_2	18.31	82.02
Fe_2O_3	3.72	5.24
CaO	61.80	2.68
Al_2O_3	3.93	3.76
SO_3	3.66	1.91
MgO	2.88	0.60
Na_2O	0.61	0.33
K_2O	0.73	0.20
P_2O_5	0.08	1.21
TiO_2	0.38	0.30
MnO	0.05	-
BaO	-	0.77
Kızdırma kaybı	3.65	0.88
Fiziksel özellikler		
Priz başlama-bitiş süresi (dakika)	115-225	
Özgül ağırlık	3.21	2.74
Özgül yüzey alanı (Blaine) (m^2/kg)	355	
Yüzey alanı (Ss BET) (m^2/g)	1.038	12.251
Mekanik Özellikler		
Basınç dayanımı (MPa)		
3 gün	31.48	
7 gün	44.15	
28 gün	53.27	

Bu deneysel çalışma kapsamında kullanılan diatomit Nevşehir Kapadokya bölgesinden temin edilmiştir. Ham diatomit çelik bilyalı değirmende bir süre öğütülmüştür. Daha sonra değirmende öğütürken yapışma meydana gelmemesi ve diatomitin puzolanik özelliğini arttırmak için kalsinasyon işlemi 750, 850, 950 ve 1050 ^oC'de gerçekleştirilmiştir. Mekanik yöntemlerle belirlenen en iyi kalsinasyon sıcaklığının 850 ^oC olduğu belirlenmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra tane boyutları en yüksek 40 μm olacak şekilde tekrar öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen

öğütülmüş kalsine diatomitin (ÖKD) özgül ağırlığı 2.74 ve yüzey alanı 12.251 m^2/g olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan ÖKD'nin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan kalker kumunun özgül ağırlığı 2.68'dir. Kalker kumuna ait elek analizi sonuçları Tablo 2'de sunulmuştur. Karışımlarda kullanılan su Niğde Belediyesi şebeke suyundan temin edilmiş ve kimyasal katkı olarak TS EN 934-2+A1 (2013) ve ASTM C 494-99a (2002) standartlarına uygun yüksek oranda su azaltıcı süper akışkanlaştırıcı (SA) kullanılmıştır.

Tablo 2 Kalker kumunun elek analizi sonuçları

Elek çapı (mm)	2	1.6	1	0.5	0.16	0.08
Elekten geçen (%)	100	87.3	67.5	33.4	8.6	0.4
Sınır değerler (%)	100-98	82-92	62-72	28-38	2-12	0-0

Deneysel çalışmada kontrol numunesine ek olarak %5, %10, %15 ve %20 oranlarda ÖKD içeren karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar kalsine diatomit (KD) içeriğine göre KD0, KD5, KD10, KD15 ve KD20 olarak kodlanmıştır. Bu karışımları oluşturan malzeme oranları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3 Harç karışımlarda kullanılan malzeme miktarları (3 adet prizmatik numune için)

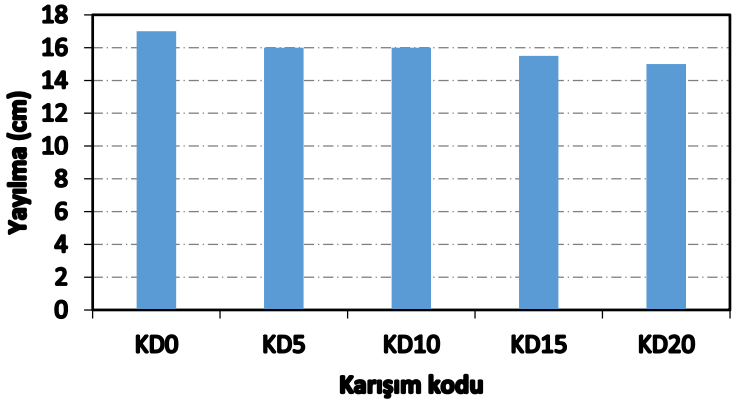
Karışım	Çimento (g)	ÖKD (g)	KK (g)	Su (g)	SA (g)
KD0	500	0	1350	175	20
KD5	475	25	1350	175	25
KD10	450	50	1350	175	30
KD15	425	75	1350	175	30
KD20	400	100	1350	175	35

Harç karışımlarının hazırlanması işleminden önce her karışımda deneme karışımları yapılarak yayılma değeri 16±1 cm olacak şekilde süper akışkanlaştırıcı oranı belirlenmiştir. Harç karışımlarda kullanılacak süper akışkanlaştırıcı oranı belirlendikten sonra çimento, öğütülmüş kalsine diatomit, kalker kumu, süper akışkanlaştırıcı ve su yukarıdan karıştırıcılı mobil hazneli miksere yerleştirilerek yaklaşık 3 dakika boyunca harç karışımı homojen bir yapıya sahip oluncaya kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, harç numunelerinin yayılma değerini belirlenmek için karışımlar yayılma tablası üzerindeki daha önceden nemlendirilmiş koniye 2 seferde doldurulmuştur. Her sefer doldurma 15'er defa şişlenmiş ve en sonunda üzeri düzeltilmiştir. Koni yavaşça çıkarıldıktan sonra, tabla 15 defa düşürülmüştür. Tabla üzerine yayılmış harcın 2 farklı yönden ölçümünün ortalaması ile yayılma değeri belirlenmiştir. Harç karışımları yağlanmış 4×4×16 cm boyutlarındaki numune kalıplarına 3 aşamada yerleştirilerek her tabakada titreşim sehpası ile harç karışımlarının sıkışması ve bünyesinde bulunan havayı atması sağlanmıştır. Numunelerin üzeri spatula ile düzeltildikten sonra taze birim ağırlıkları belirlenmiş ve numuneler 24 saat boyunca laboratuvar ortamında üzerleri örtülerek priz almaya bırakılmıştır. Daha sonra prizini almış olan numuneler

kalıplardan çıkarılmış 14 gün boyunca 23±2 °C'deki kür havuzunda küre tabi tutulmuşlardır. Bu kür işleminden sonra numuneler kür havuzundan çıkarılmış ve bir süre bekletilerek yüzey kuru suya doygun haline gelmeleri sağlanmıştır. Sertleşmiş numunelerin birim ağırlık, üç nokta eğilme dayanımı ve basınç dayanımı değerleri belirlenmiştir. Dahası kontrol numunesi ve %20 öğütülmüş kalsine diatomit içeren numunelerin mikroyapıları PLM ve SEM analizleri ile incelenmiştir.

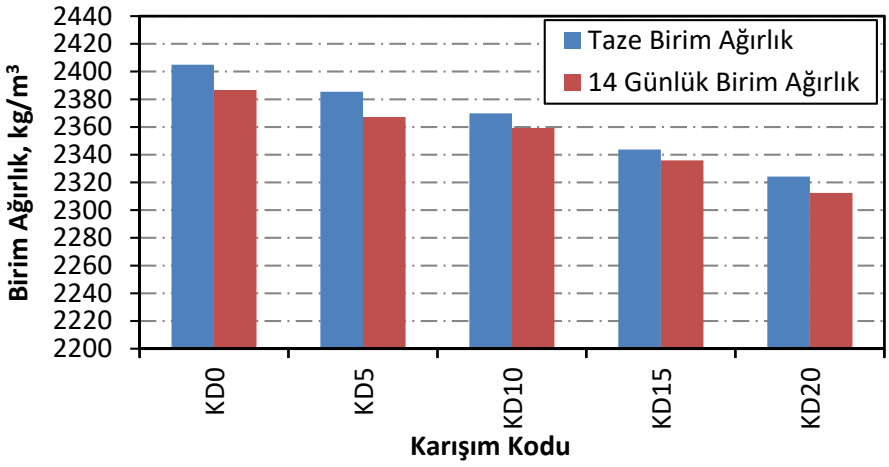
3. Deneysel sonuçlar ve tartışma

Kalker kumu ile üretilen öğütülmüş kalsine diatomit içeren harçların yayılma değerleri Şekil 1'de görüldüğü gibi öğütülmüş kalsine diatomit içeriği arttıkça azalmıştır. Bu azalmanın sebebinin diatomitin boşluklu yapısının çimentoya göre daha fazla olmasından ve daha ince olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Yayılma değerleri 15 cm ile 17 cm arasında gözlenmiştir. KD20 harç karışımının yayılma değeri, KD0 harç karışımının yayılma değerine göre %12 düşüktür.



Şekil 8. Harçların yayılma değerleri

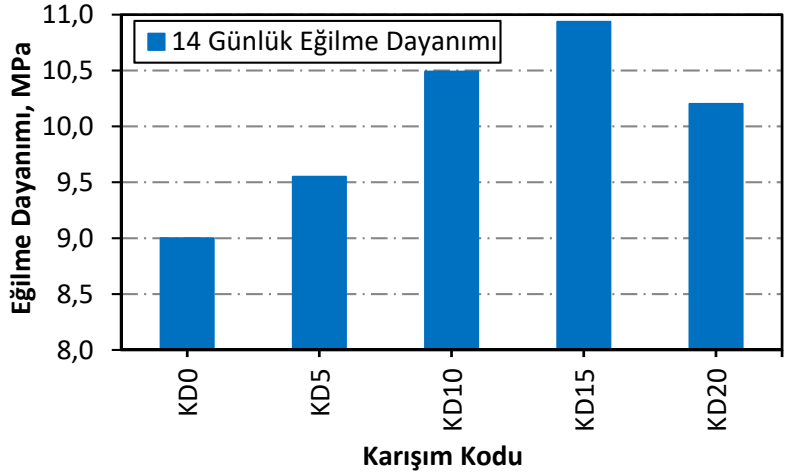
Harç karışımlarının taze birim ağırlık değerleri Şekil 2'de görüldüğü gibi 2405 kg/m^3 ile 2324 kg/m^3 arasında değişim göstermiştir. Harç karışımlarda ÖKD içeriği arttıkça taze birim ağırlık değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni öğütülmüş diatomitin özgül ağırlığının çimentonun özgül ağırlığından daha düşük olmasındandır. KD20 karışımının taze birim ağırlık değerinin KD0 karışımının taze birim ağırlık değerine göre %3 daha az olduğu görülmüştür.



Şekil 2. Harçların taze birim ağırlık değerleri

Sertleşmiş harç karışımlarının 14 günlük birim ağırlık değerleri Şekil 2'de görüldüğü gibi 2387 kg/m^3 ve 2313 kg/m^3 arasında değişmiştir. Taze birim ağırlık değerlerine benzer şekilde, karışımların ÖKD içeriği arttıkça sertleşmiş birim ağırlık değerlerinde azalma meydana gelmiştir. KD20 karışımında KD0 kontrol karışımına göre yaklaşık olarak %3 birim ağırlıkta azalma görülmüştür. Taze birim ağırlık değerlerine göre sertleşmiş birim ağırlık değerlerinde bir miktar düşme gözlenmiştir. Bunun sebeplerinden birisi sertleşmiş harç karışımlarının içerisinde bulunan bağlanmamış CaO'in zamanla su içerisinde çözünmesindendir.

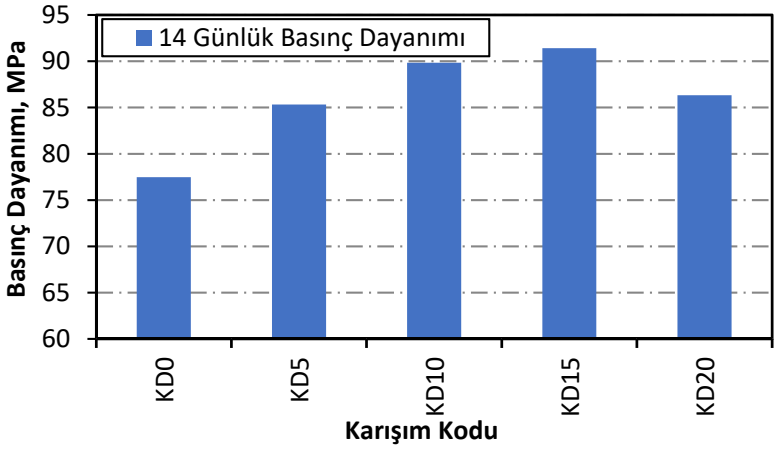
ÖKD içeren karışımların eğilme dayanımları Şekil 3'te görüldüğü gibi %15 ÖKD içeriğine kadar artış göstermiş, %20 ÖKD içerende azalma eğilimi göstermiştir. Eğilme dayanımı değerlerinde, 9 MPa ile 10.94 MPa arasında değişim meydana gelmiştir. En düşük eğilme dayanımı KD0 karışımında 9 MPa en yüksek eğilme dayanımı ise KD15 karışımında 10.94 MPa olarak belirlenmiştir. ÖKD içeren karışımların kontrol karışımına göre eğilme dayanımı değerlerindeki artış oranı sırası ile KD5 için %6, KD10 için %16, KD15 için %21 ve KD20 için %13 olarak belirlenmiştir. ÖKD içeriğinin artması ile eğilme dayanımı değerlerindeki artışın sebebi yeni oluşan kalsiyum silika hidrat jellerinin oluşmasıdır. Diğer bir neden ise öğütülmüş kalsine diatomitin çimentoya göre daha ince olması sebebi ile dolgu malzemesi görevi görmesi ve bunun sonucunda numune içerisinde boşlukların daha az olmasıdır. KD20 karışımında meydana gelen azalmanın sebeplerinden birisi karışımda reaksiyona girecek CaO içeriğinin azalması sonucu karışımda kalsiyum silika hidrat jellerinin oluşmasının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. Harçların eğilme dayanımı değerleri

ÖKD içeren harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri Şekil 5'de görüldüğü gibi ÖKD içeriği ile artmıştır. Kontrol karışımının basınç dayanımı 77.47 MPa iken, KD5 karışımının 85.32 MPa, KD10 karışımının 89.84 MPa, KD15 karışımının 91.41 MPa ve KD20 karışımının 86.33 MPa'dır. Karışımlarda çimentonun %15'ine kadar ÖKD kullanılması, basınç dayanımı değerleri arttırmıştır. Ancak kontrol betonundan yüksek olmasına rağmen %20 ÖKD içeriğinde azalma eğilimi görülmüştür. KD0 karışımına göre KD5, KD10, KD15 ve KD20 numunelerinin basınç dayanımlarındaki artış oranları yaklaşık olarak sırasıyla %10, %16, %18 ve %11 oranlarındadır. %20 ÖKD içeren karşımdaki basınç dayanımı değerindeki azalmanın sebebi çimentonun azalması ile

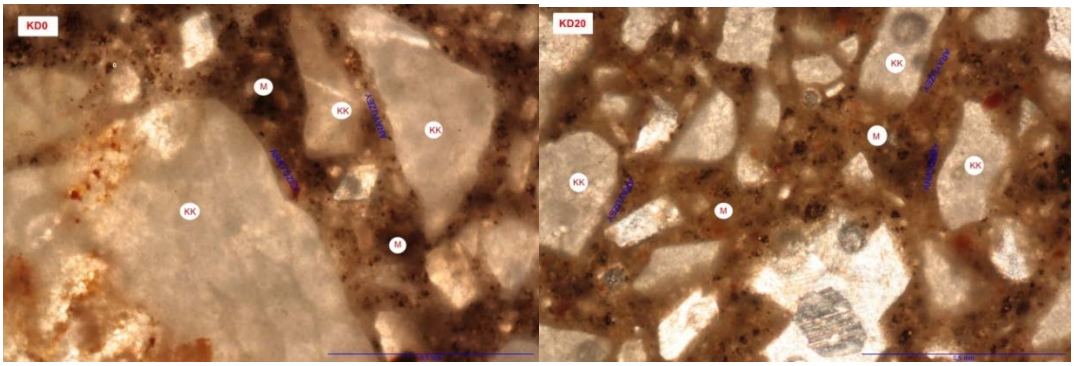
puzolanik malzeme ile reaksiyona girecek olan $Ca(OH)_2$ miktarının azalması ve ÖKD'in dolgu etkisinin kalmamasıdır.



Şekil 4. Harçların basınç dayanımı değerleri

Kontrol harcına göre çimento yerine ÖKD ilavesinin basınç dayanımlarındaki artışa etkisi şu şekilde açıklanabilir. Sadece çimento içeren kontrol harcında çimentonun hidratasyonu sonucunda kalsiyum silika hidrat jelleri ve $Ca(OH)_2$ bileşenleri meydana gelir. Kalsiyum silika hidrat jelleri iğnemsi bir yapı ile örgü şeklinde agregaları çevreleyerek dayanımı sağlar. Aynı zamanda bu oluşumun yanında $Ca(OH)_2$ bileşenleri serbest bir şekilde bulunabilir. Karışımlara ÖKD ilavesi ile serbest şekilde bulunan $Ca(OH)_2$ ÖKD'de bulunan silisyum oksit ve harcın yapısında bulunan su ile hidratasyonu sonucunda yeni kalsiyum silika hidrat jelleri meydana gelir. Buna ek olarak ÖKD'in daha ince bir malzeme olması nedeni ile boşlukları doldurma etkisi vardır. Bunların sonucunda da dayanımlarda artışlar gözlenir.

Kontrol harçı (KD0) ve %20 ÖKD içeren harç karışımlarının PLM analizleri Şekil 5'te verilmiştir. Numuneler üzerinde gerçekleştirilen PLM analizleri sonucunda KD0 KD20 karışımının agrega ve matris ara yüzey belgesinin kuvvetli bir şekilde bağlandığı görülmektedir. Bu bağ dayanımı harçların dayanım özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Özellikle etrenjit ve $Ca(OH)_2$ gibi çimento hidratasyon ürünleri ara yüzey bölgesinde daha fazla oluşmaktadır. Bunlarda harç ve betonların maruz kaldığı olumsuz etkilerden daha fazla etkilenmektedir. Ara yüzey bölgesindeki bağ dayanımının azalmasına yangın, sülfat, asit ve donma-çözülme gibi olumsuz etkiler sebep olmaktadır.

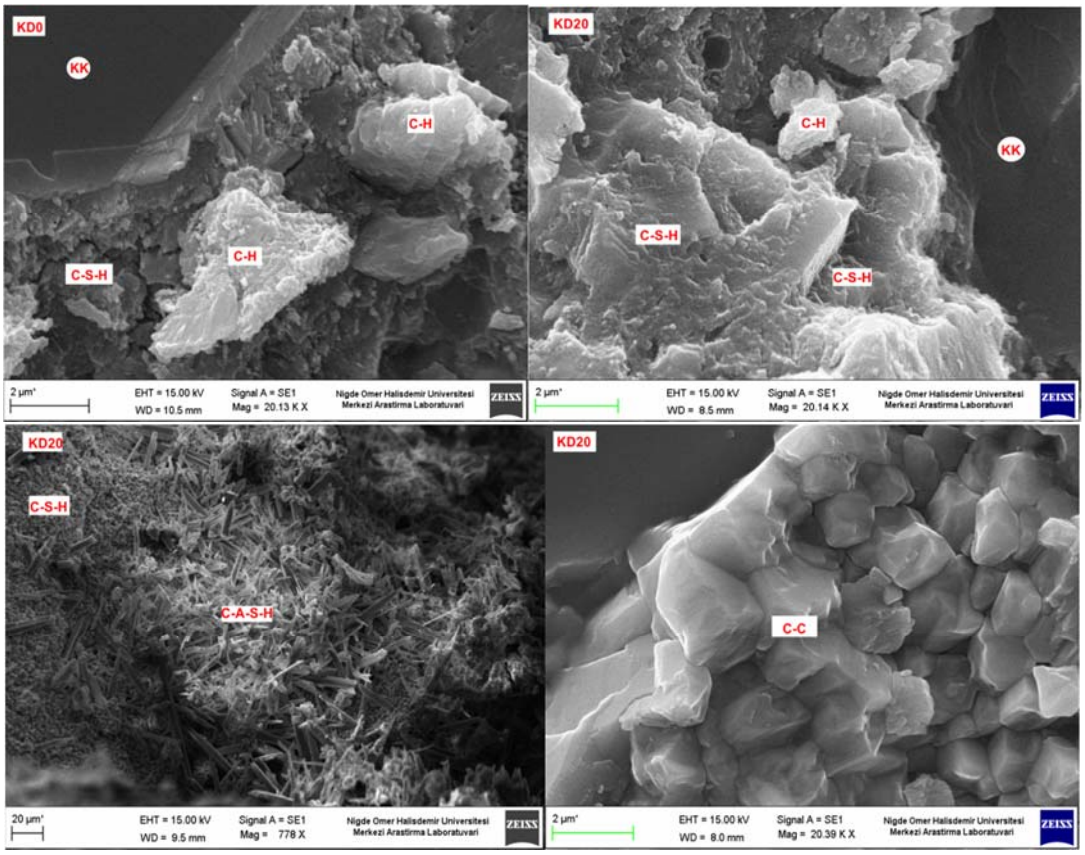


KK: Kalker kumu, M: matris

Şekil 5. Harçların PLM analizleri

Kontrol harcı (KD0) ve %20 ÖKD içeren harçlarının (KD20) SEM analizleri Şekil 6'da verilmiştir. Bu harç karışımlarının SEM analizleri incelediği zaman KD0 ve KD20 karışımlarında kalsiyum silika hidrat (C-S-H) jellerinin ve $Ca(OH)_2$ (C-H) yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Aynı zamanda her iki harç karışımının ara yüzey bölgelerinin kuvvetli bir şekilde bağlandığı görülmüştür.

Özellikle KD20 harcının ara yüzey bölgesinde yeni oluşan kalsiyum silika hidrat jellerinin daha yoğun bir yapı meydana getirdiği ve boşluksuz bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Bu durumda SEM analizleri ile mekanik özelliklerin uyumlu olduğunu ve mekanik özelliklerdeki artışı desteklediğini göstermektedir. Ayrıca KD20 karışımının matrisi SEM analizi incelendiğinde matriste etrenjit olarak bilinen kalsiyum alümino monosülfo hidrat (C-A-S-H) ve kalsiyum karbonat (C-C) oluşumları da görülmüştür.



KK: Kalker kumu, C-S-H: Kalsiyum Silika Hidrat, C-H: Kalsiyum Hidroksit, C-A-S-H: Kalsiyum Alümino Sülfo Hidrat, C-C: Kalsiyum Karbonat

Şekil 6. Harçların SEM analizleri

4. Sonuçlar

Bu çalışmada kalker kumu ile üretilen harç karışımlarında çimento yerine ağırlıkça kullanılan ÖKD içeriğinin etkisi araştırılmıştır.

- Harç karışımlarında ÖKD oranı arttıkça yayılma değerleri azalmıştır.
- Kontrol harcına göre, ÖKD içeren harçların taze birim ağırlık ve sertleşmiş birim ağırlık değerleri ÖKD oranı arttıkça azalmıştır.
- Kontrol harcına göre, karışımlarda çimentonun %15'ine kadar ÖKD kullanılması eğilme ve basınç dayanımı değerlerini arttırmıştır. %20 ÖKD kullanılması

durumunda ise eğilme ve basınç dayanımı değerinde azalma eğilimi görülmüştür.

- ÖKD kullanılması $Ca(OH)_2$ ile reaksiyona girerek ekstra C-S-H jellerinin oluşumunu sağlamış ve harç dayanımlarının iyileşmesi üzerinde etkili olmuştur. Ayrıca matrislerin bazı bölgelerinin mikroyapılarında etrenjit ve $CaCO_3$ bileşenleri gözlenmiştir.
- Sonuç olarak çimento yerine ağırlıkça %15 ÖKD kullanılması en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Ahmadi Z., Esmaeili J. Kasaei J. and Hajialioghli R. (2018). Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite. Sust. Mater. Tech. 16 (47-53). https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.05.001.
- Andrew R.M. (2017). Global CO2 emissions from cement production. Earth Syst. Sci. Data, 1–52. https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018.
- Ba-Shammakh M., Caruso H., Elkamel A., Croiset E., Douglas P.L. (2008). Analysis and optimization of carbon dioxide emission mitigation options in the cement industry, Am. J. Environ. Sci. 4 482–490. https://doi.org/10.3844/ajessp.2008.482.490.
- Bekem, İ. (2010), Kalker kırmataş ile üretilen betonların yüksek sıcaklık etkisine dayanıklılığı. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s.14-17.
- Breese, R.O.Y. (1994). Diatomite, in Industrial Minerals and Rocks, Carr, D.D. and others (Eds), Littleton, CO,Society for Mining. Metallurgy and Exploration Incs., pp. 397-412.
- Cummins, A.B. (1960). Diatomite, Industrial Minerals and Rocks (Nonmetallics other than fuels). In: Inst. of Mining and Metallurgical Engineers. New York.
- Çelikten S., Sarıdemir M, Akçaözoğlu A., (2020). Effect of calcined perlite content on elevated temperature behaviour of alkali activated slag mortars, J. Build. Eng. 32, 101717. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101717.
- Çetin, M. ve Taş, B. (2012), Biyolojik orijinli tek doğal mineral: diyatomit. Tübav Bilim Dergisi 5(2), s. 28-46.
- Mikhailova O., del Campo A., Rovnanik P., Fernández J.F., Torres-Carrasco, M. (2019). In situ characterization of main reaction products in alkali-activated slag materials by Confocal Raman Microscopy. Cement Concr. Compos. 99 32–39. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.004.
- Önem, Y. (2000), Sanayi Hammaddeleri. Ankara: Kozan Ofset.
- Özbey, G. ve Atamer, N. (1987), Kizelgur (Diatomit) Hakkında Bazı Bilgiler, 10. Türkiye Madencilik Bilimsel Teknik Kongresi. Ankara, s.493-502.
- Sarıdemir M., Serhat Çelikten S., Ahmet Yıldırım A. (2020). Mechanical and microstructural properties of calcined diatomite powder modified high strength mortars at ambient and high temperatures. Adv. Pow. Tech. 31(7), 3004-3017
- Temur, S. (2001). Endüstriyel Hammaddeler. Konya: Çizgi Kitabevi.
- Uygun, A. (1976), Diatomit, Jeolojisi ve yararlanma olanakları. Madencilik, 15, s. 31-38.

BIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY

COVID-19 and Cardiovascular Involvement Physiopathology

Betul Ozdemir[1], Zeliha Selamoglu[2]
[1]Department of Cardiology, Faculty of Medicine, Nigde Ömer Halisdemir University, Campus, Nigde, Turkey, Nigde, Turkey
[2]Department of Medical Biology, Faculty of Medicine, Nigde Ömer Halisdemir University, Campus, Nigde, Turkey, Nigde, Turkey
betulozaltun@ohu.edu.tr

Abstract: Coronavirus Disease 2019 (COVID-19) has progressed to a global health problem. Respiratory illness is the major cause of morbidity and mortality. Disease spectrum is vary from asymptomatic to pneumonia progressing to acute respiratory distress syndrome. In addition to damaging the respiratory system, COVID-19 also has effects on the cardiovascular system. Angiotensin Converting Enzyme-2 (ACE2) receptors play a major role in the pathogenesis of the virus. This receptor is associated with possible cardiovascular involvement. Hypertension, arrhythmia, cardiomyopathy and coronary heart disease are major cardiovascular disease seen in severe cases of COVID-19. In fact, the exact mechanism for the association between cardiovascular system damage and COVID-19 is still unknown. Possible mechanisms of action; direct damage to cardiomyocytes, systemic inflammation, myocardial interstitial fibrosis, interferon mediated immune response, exaggerated cytokine response, coronary plaque destabilization and hypoxia. Cardiovascular involvement affects prognosis in patients with COVID-19. For this reason, mortality can be reduced with appropriate treatment strategies applied in the early period. Thus, early measurements of cardiac damage via biomarkers following hospitalization for COVID-19 infections in patients are recommended, together with careful monitoring of any myocardial injury that might be caused by the infection. More research is needed to understand the incidence, mechanisms, clinical presentation and consequences of CV symptoms in COVID-19 patients.
Keywords: Angiotensin-converting enzyme 2; Cardiovascular disease; Cardiac injury; COVID-19; Physiopathology of myocardial injury

1. Introduction

The causative agent of COVID-19 (Coronavirus disease of 2019) is acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) (Graham et al.,2013). The virus infects the upper respiratory tract and gastrointestinal tract (Su et al.,2016). Coronaviruses infect human cells via binding of its spike protein to the ACE2 receptors of host cells (Su et al.,2016). SARS-CoV2 invades the cell via receptor-mediated endocytosis by creating the virus's S protein cleavage by the transmembrane serine protease TMPRSS2 (Huang et al.,2020; Wang et al.,2020; Zeng et al., 2020). The most common symptoms of COVID-19 are fever, cough, shortness of breath, muscle aches, diarrhea, odor, loss of taste and fatigue (Zhou et al.,2020). Acute respiratory distress syndrome (ARDS), CVD, diffuse intravascular coagulation (DIC), and multi-organ failure are conditions that increase the mortality of the disease (Xu et al.,2020). Identifying the interaction between COVID-19 and CVD at the molecular and cellular level is crucial. This review will review the cardiovascular involvement mechanism of COVID-19.

2. Cardiovascular Manifestations Of Covid-19

SARS-CoV-2 attacks the respiratory system, but has adverse effects on the CVS (Inciardi et al.,2020). In patients suffering from COVID-19 cardiac manifestains can be

listed such as myocardial injury, myocarditis, acute coronary syndrome (ACS), acute myocardial infarction (AMI), cardiac arrhythmia, cardiac arrest, venous thromboembolic disease and heart failure (Driggin et al.,2020). In laboratory findings highsensitivity cardiac troponin I (hs-cTnI), creatine kinase (CK)-MB, C-reactive protein and N-terminal probrain natriuretic peptide (NT-proBNP) levels increase in COVID-19 (Huang et al.,2020; Inciardi et al.,2020). COVID-19 can cause heart failure and acute myocarditis. Myocarditis with decreased systolic function have been seen in patients with COVID-19 (Madjid et al.). Troponin, a marker of myocardial damage, is elevated in ischemic or non-cycemic processes (Driggin et al.,2020; Yang et al.,2020). The processes underlying acute myocardial damage from COVID-19 infection may be associated with ACE2, signaling pathways associated with ACE2 may play a role in heart injury (Zheng et al.,2020). Other suggested patho-mechanisms of myocardial damage include cytokine storm and hypoxaemia (Zheng et al.,2020). ACS can be seen in COVID-19 patients, its incidence is uncertain. It is likely to be masked due to non-ischemic myocardial damage (Rojulpote et al.,2020).

3. Covid-19 And Cardiovascular Involvements Physiopathology

The mechanisms of COVID-19 induced cardiovascular injury have not been fully understood. The virus can directly infect myocytes and cause myocarditis. Viral particles have been identified in heart tissue (Yao et al.,2020). Hyper inflammation after COVID-19 with uncontrolled cytokine release can lead to plaque instability or myocardial inflammation by causing vascular inflammation. Consequently, myocardial infarction (MI), cardiomyopathy and heart failure (HF) may occur (Prabhu,2004; Levi et al.,2004). COVID-19 has also been seen in interstitial inflammatory infiltration in heart tissue inflammation, cytokine storm, myocyte necrosis, myocarditis, hyperactivation of MI and HF. Microthrombosis and vascular inflammation have also been found in the vascular.

3.1. ACE2 and COVID-19

ACE2 is expressed in multiple tissues, including the heart, lungs, and kidneys (Donoghue et al.,2000; Zou et al.,2020). ACE2 is a fundamental regulator of heart function; vasodilator, anti-fibrotic, anti-oxidative, and anti-hypertrophic (Patel et al.,2016). COVID-19 contribute to myocardial dysfunction by downregulating ACE2 receptors (Rojulpote et al.,2020). SARS-CoV-2, the spike (S) protein, interacts with ACE2 receptors and enters cells. Downregulation of receptors causes imbalance in renin-angiotensin-aldosterone system (RAAS) imbalance, resulting in multiple organ damage (Wang et al.,2020).

3.2. Cardiac Injury in COVID-19

Although the mechanism of COVID 19 and cardiovascular injury is not clearly known, it has been shown that the amount of troponin is higher in patients with injury (Guo et al.,2020). Troponin levels increase in acute myocardial injury, atherosclerotic plaque disruption, coronary thrombosis, critically ill patients, supply-demand imbalance leading to myocardial injury, infection-based metabolic stress, tachycardia, hypoxia, acidosis, and hypotension (Babuin et al., 2008). Continued analyses of troponin might be helpful in predicting the risk in patients who are not already critically sick. It is not

clear whether myocardial damage after COVID-19 is due to systemic or local and an ischemic or inflammatory process. In the studies conducted, viral particles were detected in heart samples. In addition, in another study, inflammation was observed without necrosis and apoptosis. In these patients, viral particles have been detected in macrophages (Hoffmann et al.,2020). The drugs (anti-viral, agonist, or antagonists) or therapies used to treat COVID-19 patients might induce cardiac toxicity. As a result of these mechanisms, there is contractile dysfunction and HF. Hyper-inflammation with cytokine storm causes multiple abnormalities in the cardiovascular system, like unstable plaque, vascular inflammation, a hypercoagulable state, myocardial inflammation, and direct myocardial suppression (Prabhu,2004; Levi et al.,2004). Another mechanism is hypoxemia and vasoconstriction due to lung damage in COVID-19, which causes a decrease in oxygen delivery to the heart. Heart failure occurs as a result of prolonged myocardial ischemia. DIC is a critical condition that causes abnormal blood clotting throughout the body's blood vessels. DIC develops multi-organ damage through bleeding and thrombosis and is also implicated in heart diseases (Sugiura et al.,1977). Many more studies are needed to clarify the relationship of the heart with COVID 19.

3.3. Endothelial Damage in COVID-19

Endothelial cells play a major role in maintaining vascular homeostasis (Flammer et al.,2012). Endothelial dysfunction is a pathological condition; It can cause vasoconstriction, inflammation, tissue edema, organ ischemia, and pro-coagulant conditions (Bonetti et al., 2003). As a result of systemic inflammation, there is an increased risk for abnormal coagulation status and multiple organ dysfunction. In addition, COVID-19 patients are at risk of high venous thromboembolism (VTE) (Danzi et al.,2020; Evans et al.,2020; Fauvel et al.,2020). It is also known that DIC and pulmonary embolism are common in these patients (Danzi et al.,2020; Ramlall et al.,2020). Recent studies have demonstrated the presence of viral particles within endothelial cells and increased endothelial cell death (Varga et al.,2020). These data may explain the systemically impaired microcirculatory function in patients with COVID-19.

3.4. Coagulopathy in COVID-19

Cytokine storm, inflammation-mediated endothelial damage, platelets and renin angiotensin system dysregulation play a role in COVID-19-induced coagulopathy. Antiphospholipid syndrome (APS) is an autoimmune disorder that increases the risk of thrombosis. Antiphospholipid antibodies have been found to be positive in patients with COVID-19 (Zhang et al.,2020). Although the exact mechanism is unknown, it is known that antiphospholipid antibodies increase coagulation by inflammation or complement activation. It is thought that heparin used to treat APS will be beneficial on COVID-19 patients. Elevated levels of VWF have been found in COVID-19 patients (O'Sullivan et al.,2020). High concentrations of Von Willebrand factor (VWF) have been observed to modulate platelet adhesion and aggregation by binding to platelet receptors (Goshua et al.,2020; Llitjos et al.,2020). Endothelial diffusion is seen due to increased proinflammatory cytokine and chemokine levels (Huang et al.,2020). It leads to an increase in adhesion molecules, the release of VWF (Kayal et al.,1998; Aird,2003). It

results in a proinflammatory and procoagulant state that allows platelets and leukocytes to recruit (Massberg et al.,1998; Springer,1994). And also the pro-thrombotic process is induced in COVID-19 patients due to hypoxia (Gupta et al.,2019). Therefore, high levels of endothelial cytokines and adhesion molecules observed in COVID-19 patients increase hypercoagulability.

3.5. Oxidative Stress in COVID-19

Oxidative stress is present in the etiology of most cardiovascular diseases. In addition to the virus directly infecting the heart, it is possible to talk about the ischemic effect. An ischemic effect with the hypoxia caused by lung involvement and another with the toxicity it directly creates. Reactive oxygen metabolites can be synthesized by all cells such as infected cardiomyocytes, endothelial cells, and immune cells (Loffredo et al.,2019; Imai et al.,2008). Reactive oxygen metabolites are essential for all immunological events. In addition to this effect, excessive production causes organ damage by causing oxidation. As a result of loss of function in infected endothelial cells, reactive oxygen metabolite production and local inflammation can increase the production of coagulant factors and thrombosis (Waxman et al.,2018). Although there are no direct studies on COVID-19 and oxidative stress, there are examples indirectly linked with oxidative stress Danzi et al.,2020; Shi et al.,2020). To reduce the cardiovascular burden of oxidative stress caused by COVID-19, antioxidant therapy can be used as in other cardiovascular diseases (Fauci et al.,2020; Kornfeld et al.,2015; Kassi et al.,2020).

3.6. Inflammation and Cytokine Storm in COVID-19

In the early infection stage of COVID-19, the virus infiltrates the lung parenchyma and begins to multiply extremely rapidly, but many patients are asymptomatic. Monocytes and macrophages show the first response. Viral replication continues. Tissue damage and inflammatory processes result in vasodilation, endothelial permeability, and leukocyte aggregation. In some patients, the inflammatory response continues to grow, resulting in systemic inflammation (Channappanavar et al.,2017; Peiris et al.,2003). Systemic complications can damage many distant organs. This is known to occur with myocardial complications without direct evidence of viral infiltration (Yao et al.,2020). Multiple recent studies have shown that COVID-19 induces a strong cytokine storm and multi-organ damage; however, there is no robust evidence of direct lymphocytic infiltration in the myocardium. Cytokine storm varies according to age and gender, studies on this are needed. Cytokine storm is characterized by significantly increased production of pro-inflammatory cytokines such as IL-1, IL-6, interferon-gamma and TNF-alpha. There are important data on cytokine storm of patients with severe COVID-19 (Huang et al.,2020). Tachycardia, hypotension and left ventricular dysfunction may occur due to cytokine storm. The immune dysfunction in COVID-19 is critical for the development of appropriate anti-immune or immune modulatory therapeutics.

4. Conclusions

The COVID-19 pandemic has been a major health threat to humanity, affecting the whole world. It is thought that the virus enters host cells by binding to ACE2 and causing infection and causes damage in CVS by many unknown patho-mechanical

processes. Considering the high expression of ACE2 in the myocardium, it can be thought that COVID-19 harms the cardiovascular system by signaling pathways related to ACE2. Multiple studies have shown that COVID-19 is associated with several cardiovascular complications, including myocardial injury and myocarditis, acute MI, HF, arrhythmias, stress-induced cardiomyopathy, VTE, acute coronary syndrome, and DIC. Cardiovascular involvement in patients increases mortality significantly. During the treatment of COVID-19 patients, emphasis should be placed on cardiovascular protection. We hope that the relationship between COVID-19 and the cardiovascular system will become clearer with the ongoing studies.

References

- Aird, W. C. (2003). The role of the endothelium in severe sepsis and multiple organ dysfunction syndrome. Blood, 101(10), pp. 3765–3777.
- Babuin, L., Vasile, V. C., Rio Perez, J. A., Alegria, J. R., Chai, H. S., Afessa, B. and Jaffe, A. S. (2008). Elevated cardiac troponin is an independent risk factor for short- and long-term mortality in medical intensive care unit patients. Critical care medicine, 36(3), pp. 759–765.
- Bonetti, P. O., Lerman, L. O. and Lerman, A. (2003). Endothelial dysfunction: a marker of atherosclerotic risk. Arteriosclerosis, thrombosis, and vascular biology, 23(2), pp. 168–175.
- Channappanavar, R. and Perlman, S. (2017). Pathogenic human coronavirus infections: causes and consequences of cytokine storm and immunopathology. Seminars in immunopathology, 39(5), pp. 529–539.
- Danzi, G. B., Loffi, M., Galeazzi, G. and Gherbesi, E. (2020). Acute pulmonary embolism and COVID-19 pneumonia: a random association?. European heart journal, 41(19), pp. 1858.
- Donoghue, M., Hsieh, F., Baronas, E., Godbout, K., Gosselin, M., Stagliano, N., Donovan, M., Woolf, B., Robison, K., Jeyaseelan, R., Breitbart, R. E. and Acton, S. (2000). A novel angiotensin-converting enzyme-related carboxypeptidase (ACE2) converts angiotensin I to angiotensin 1-9. Circulation research, 87(5), pp. 1–9.
- Driggin, E., Madhavan, M. V., Bikdeli, B., Chuich, T., Laracy, J., Biondi-Zoccai, G., Brown, T. S., Der Nigoghossian, C., Zidar, D. A., Haythe, J., Brodie, D., Beckman, J. A., Kirtane, A. J., Stone, G. W., Krumholz, H. M. and Parikh, S. A. (2020). Cardiovascular Considerations for Patients, Health Care Workers, and Health Systems During the COVID-19 Pandemic. Journal of the American College of Cardiology, 75(18), pp. 2352–2371.
- Evans, P. C., Rainger, G. E., Mason, J. C., Guzik, T. J., Osto, E., Stamataki, Z., Neil, D., Hoefer, I. E., Fragiadaki, M., Waltenberger, J., Weber, C., Bochaton-Piallat, M. L. and Bäck, M. (2020). Endothelial dysfunction in COVID-19: a position paper of the ESC Working Group for Atherosclerosis and Vascular Biology, and the ESC Council of Basic Cardiovascular Science. Cardiovascular research, 116(14), pp. 2177–2184.

- Fauci, A. S., Lane, H. C. and Redfield, R. R. (2020). Covid-19 - Navigating the Uncharted. The New England journal of medicine, 382(13), pp. 1268–1269.
- Fauvel, C., Weizman, O., Trimaille, A., Mika, D., Pommier, T., Pace, N., Douair, A., Barbin, E., Fraix, A., Bouchot, O., Benmansour, O., Godeau, G., Mecheri, Y., Lebourdon, R., Yvorel, C., Massin, M., Leblon, T., Chabbi, C., Cugney, E., Benabou, L., Aubry, M., Chan, C., Boufoula, I., Barnaud, C., Bothorel, L., Duceau B., Sutter, W., Waldmann, V., Bonnet, G., Cohen, A. and Pezel, T. Critical Covid-19 France Investigators (2020). Pulmonary embolism in COVID-19 patients: a French multicentre cohort study. European heart journal, 41(32), pp. 3058–3068.
- Flammer, A. J., Anderson, T., Celermajer, D. S., Creager, M. A., Deanfield, J., Ganz, P., Hamburg, N. M., Lüscher, T. F., Shechter, M., Taddei, S., Vita, J. A. and Lerman, A. (2012). The assessment of endothelial function: from research into clinical practice. Circulation, 126(6), pp. 753–767.
- Goshua, G., Pine, A. B., Meizlish, M. L., Chang, C. H., Zhang, H., Bahel, P., Baluha, A., Bar, N., Bona, R. D., Burns, A. J., Dela Cruz, C. S., Dumont, A., Halene, S., Hwa, J., Koff, J., Menninger, H., Neparidze, N., Price, C., Siner, J. M., Tormey, C., Rinder, H.M., Chun, H.J. and Lee, A. I. (2020). Endotheliopathy in COVID-19-associated coagulopathy: evidence from a single-centre, cross-sectional study. The Lancet. Haematology, 7(8), pp. 575–582.
- Graham, R. L., Donaldson, E. F. and Baric, R. S. (2013). A decade after SARS: strategies for controlling emerging coronaviruses. Nature reviews. Microbiology, 11(12), pp. 836–848.
- Guo, T., Fan, Y., Chen, M., Wu, X., Zhang, L., He, T., Wang, H., Wan, J., Wang, X. and Lu, Z. (2020). Cardiovascular Implications of Fatal Outcomes of Patients With Coronavirus Disease 2019 (COVID-19). JAMA cardiology, 5(7), pp. 811–818.
- Gupta, N., Zhao, Y. Y. and Evans, C. E. (2019). The stimulation of thrombosis by hypoxia. Thrombosis research, 181, pp. 77–83.
- Hoffmann, M., Kleine-Weber, H., Schroeder, S., Krüger, N., Herrler, T., Erichsen, S., Schiergens, T. S., Herrler, G., Wu, N. H., Nitsche, A., Müller, M. A., Drosten, C., and Pöhlmann, S. (2020). SARS-CoV-2 Cell Entry Depends on ACE2 and TMPRSS2 and Is Blocked by a Clinically Proven Protease Inhibitor. Cell, 181(2), pp. 271–280.
- Huang, C., Wang, Y., Li, X., Ren, L., Zhao, J., Hu, Y., Zhang, L., Fan, G., Xu, J., Gu, X., Cheng, Z., Yu, T., Xia, J., Wei, Y., Wu, W., Xie, X., Yin, W., Li, H., Liu, M., Xiao, Y., Gao, H., Guo, L., Xie, J., Wang, G., Jiang, R., Gao, Z., Jin, Q., Wang, J. and Cao, B. (2020). Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan, China. Lancet (London, England), 395(10223), pp. 497–506.
- Imai, Y., Kuba, K., Neely, G. G., Yaghubian-Malhami, R., Perkmann, T., van Loo, G., Ermolaeva, M., Veldhuizen, R., Leung, Y. H., Wang, H., Liu, H., Sun, Y., Pasparakis, M., Kopf, M., Mech, C., Bavari, S., Peiris, J. S., Slutsky, A. S.,

Akira, S., Hultqvist, M., Holmdahl, R., Nicholls, J., Jiang, C., Binder, C.J. and Penninger, J.M. (2008). Identification of oxidative stress and Toll-like receptor 4 signaling as a key pathway of acute lung injury. Cell, 133(2), pp. 235–249.

- Inciardi, R. M., Lupi, L., Zaccone, G., Italia, L., Raffo, M., Tomasoni, D., Cani, D. S., Cerini, M., Farina, D., Gavazzi, E., Maroldi, R., Adamo, M., Ammirati, E., Sinagra, G., Lombardi, C. M., and Metra, M. (2020). Cardiac Involvement in a Patient With Coronavirus Disease 2019 (COVID-19). JAMA cardiology, 5(7), pp. 819–824.
- Kassi, E. N., Papavassiliou, K. A. and Papavassiliou, A. G. (2020). Defective Anti-oxidant System: An Aggravating Factor for COVID-19 Patients Outcome?. Archives of medical research, 51(7), pp. 726–727.
- Kayal, S., Jaïs, J. P., Aguini, N., Chaudière, J., and Labrousse, J. (1998). Elevated circulating E-selectin, intercellular adhesion molecule 1, and von Willebrand factor in patients with severe infection. American journal of respiratory and critical care medicine, 157(3 Pt 1), pp. 776–784.
- Kornfeld, O. S., Hwang, S., Disatnik, M. H., Chen, C. H., Qvit, N. and Mochly-Rosen, D. (2015). Mitochondrial reactive oxygen species at the heart of the matter: new therapeutic approaches for cardiovascular diseases. Circulation research, 116(11), pp. 1783–1799.
- Levi, M., van der Poll, T. and Büller, H. R. (2004). Bidirectional relation between inflammation and coagulation. Circulation, 109(22), pp. 2698–2704.
- Llitjos, J. F., Leclerc, M., Chochois, C., Monsallier, J. M., Ramakers, M., Auvray, M. and Merouani, K. (2020). High incidence of venous thromboembolic events in anticoagulated severe COVID-19 patients. Journal of thrombosis and haemostasis : JTH, 18(7), pp. 1743–1746.
- Loffredo, L., Martino, F., Zicari, A. M., Carnevale, R., Battaglia, S., Martino, E., Cammisotto, V., Peruzzi, M., De Castro, G., Duse, M., Barillà, F. and Violi, F. (2019). Enhanced NOX-2 derived oxidative stress in offspring of patients with early myocardial infarction. International journal of cardiology, 293, pp. 56–59.
- Madjid, M., Safavi-Naeini, P., Solomon, S. D. and Vardeny, O. (2020). Potential Effects of Coronaviruses on the Cardiovascular System: A Review. JAMA cardiology, 5(7), pp. 831–840.
- Massberg, S., Enders, G., Leiderer, R., Eisenmenger, S., Vestweber, D., Krombach, F. and Messmer, K. (1998). Platelet-endothelial cell interactions during ischemia/reperfusion: the role of P-selectin. Blood, 92(2), pp. 507–515.
- O'Sullivan, J. M., Gonagle, D. M., Ward, S. E., Preston, R. and O'Donnell, J. S. (2020). Endothelial cells orchestrate COVID-19 coagulopathy. The Lancet. Haematology, 7(8), pp. 553–555.
- Patel, V. B., Zhong, J. C., Grant, M. B. and Oudit, G. Y. (2016). Role of the ACE2/Angiotensin 1-7 Axis of the Renin-Angiotensin System in Heart Failure. Circulation research, 118(8), pp. 1313–1326.
- Peiris, J. S., Chu, C. M., Cheng, V. C., Chan, K. S., Hung, I. F., Poon, L. L., Law, K. I., Tang, B. S., Hon, T. Y., Chan, C. S., Chan, K. H., Ng, J. S., Zheng, B. J.,

Ng, W. L., Lai, R. W., Guan, Y., Yuen, K. Y. and HKU/UCH SARS Study Group (2003). Clinical progression and viral load in a community outbreak of coronavirus-associated SARS pneumonia: a prospective study. Lancet (London, England), 361(9371), pp. 1767–1772.

- Prabhu S. D. (2004). Cytokine-induced modulation of cardiac function. Circulation research, 95(12), pp. 1140–1153.
- Ramlall, V., Thangaraj, P. M., Meydan, C., Foox, J., Butler, D., Kim, J., May, B., De Freitas, J. K., Glicksberg, B. S., Mason, C. E., Tatonetti, N. P. and Shapira, S. D. (2020). Immune complement and coagulation dysfunction in adverse outcomes of SARS-CoV-2 infection. Nature medicine, 26(10), pp. 1609–1615.
- Rojulpote, C., Gonuguntla, K., Patil, S., Bhattaru, A. and Bravo, P. E. (2020). COVID-19 and the Heart. Colombia medica (Cali, Colombia), 51(2), pp. 4320.
- Shi, Y., Wang, Y., Shao, C., Huang, J., Gan, J., Huang, X., Bucci, E., Piacentini, M., Ippolito, G. and Melino, G. (2020). COVID-19 infection: the perspectives on immune responses. Cell death and differentiation, 27(5), pp. 1451–1454.
- Springer T. A. (1994). Traffic signals for lymphocyte recirculation and leukocyte emigration: the multistep paradigm. Cell, 76(2), pp. 301–314.
- Su, S., Wong, G., Shi, W., Liu, J., Lai, A., Zhou, J., Liu, W., Bi, Y. and Gao, G. F. (2016). Epidemiology, Genetic Recombination, and Pathogenesis of Coronaviruses. Trends in microbiology, 24(6), pp. 490–502.
- Sugiura, M., Hiraoka, K., Ohkawa, S., Ueda, K. and Matsuda, T. (1977). A clinicopathological study on cardiac lesions in 64 cases of disseminated intravascular coagulation. Japanese heart journal, 18(1), pp. 57–69.
- Varga, Z., Flammer, A. J., Steiger, P., Haberecker, M., Andermatt, R., Zinkernagel, A. S., Mehra, M. R., Schuepbach, R. A., Ruschitzka, F. and Moch, H. (2020). Endothelial cell infection and endotheliitis in COVID-19. Lancet (London, England), 395(10234), pp. 1417–1418.
- Wang, D., Hu, B., Hu, C., Zhu, F., Liu, X., Zhang, J., Wang, B., Xiang, H., Cheng, Z., Xiong, Y., Zhao, Y., Li, Y., Wang, X. and Peng, Z. (2020). Clinical Characteristics of 138 Hospitalized Patients With 2019 Novel Coronavirus-Infected Pneumonia in Wuhan, China. JAMA, 323(11), pp. 1061–1069.
- Wang, K., Gheblawi, M. and Oudit, G. Y. (2020). Angiotensin Converting Enzyme 2: A Double-Edged Sword. Circulation, 142(5), pp. 426–428.
- Waxman, D. A., Kanzaria, H. K. and Schriger, D. L. (2018). Acute Myocardial Infarction after Laboratory-Confirmed Influenza Infection. The New England journal of medicine, 378(26), pp. 2538–2539.
- Xu, Z., Shi, L., Wang, Y., Zhang, J., Huang, L., Zhang, C., Liu, S., Zhao, P., Liu, H., Zhu, L., Tai, Y., Bai, C., Gao, T., Song, J., Xia, P., Dong, J., Zhao, J. and Wang, F. S. (2020). Pathological findings of COVID-19 associated with acute respiratory distress syndrome. The Lancet. Respiratory medicine, 8(4), pp. 420–422.
- Yang, X., Yu, Y., Xu, J., Shu, H., Xia, J., Liu, H., Wu, Y., Zhang, L., Yu, Z., Fang, M., Yu, T., Wang, Y., Pan, S., Zou, X., Yuan, S. and Shang, Y. (2020). Clinical

course and outcomes of critically ill patients with SARS-CoV-2 pneumonia in Wuhan, China: a single-centered, retrospective, observational study. The Lancet. Respiratory medicine, 8(5), pp. 475–481.

- Yao, X. H., Li, T. Y., He, Z. C., Ping, Y. F., Liu, H. W., Yu, S. C., Mou, H. M., Wang, L. H., Zhang, H. R., Fu, W. J., Luo, T., Liu, F., Guo, Q. N., Chen, C., Xiao, H. L., Guo, H. T., Lin, S., Xiang, D. F., Shi, Y., Pan, G. Q., Huang, X.Q., Ding, Y.Q. And Bian, X. W. (2020). Zhonghua bing li xue za zhi = Chinese journal of pathology, 49(5), pp. 411–417.
- Zeng, J. H., Liu, Y. X., Yuan, J., Wang, F. X., Wu, W. B., Li, J. X., Wang, L. F., Gao, H., Wang, Y., Dong, C. F., Li, Y. J., Xie, X. J., Feng, C. and Liu, L. (2020). First case of COVID-19 complicated with fulminant myocarditis: a case report and insights. Infection, 48(5), pp. 773–777.
- Zhang, Y., Xiao, M., Zhang, S., Xia, P., Cao, W., Jiang, W., Chen, H., Ding, X., Zhao, H., Zhang, H., Wang, C., Zhao, J., Sun, X., Tian, R., Wu, W., Wu, D., Ma, J., Chen, Y., Zhang, D., Xie, J., Yan, X., Zhou, X., Liu, Z., Wang, J., Du, B., Qin, Y., Gao, P., Qin, X., Xu, Y., Zhang, W., Li, T., Zhang, F., Zhao, Y., Li, Y. And Zhang, S. (2020). Coagulopathy and Antiphospholipid Antibodies in Patients with Covid-19. The New England journal of medicine, 382(17), pp. 38.
- Zheng, Y. Y., Ma, Y. T., Zhang, J. Y. and Xie, X. (2020). COVID-19 and the cardiovascular system. Nature reviews. Cardiology, 17(5), pp. 259–260.
- Zhou, F., Yu, T., Du, R., Fan, G., Liu, Y., Liu, Z., Xiang, J., Wang, Y., Song, B., Gu, X., Guan, L., Wei, Y., Li, H., Wu, X., Xu, J., Tu, S., Zhang, Y., Chen, H. and Cao, B. (2020). Clinical course and risk factors for mortality of adult inpatients with COVID-19 in Wuhan, China: a retrospective cohort study. Lancet (London, England), 395(10229), pp. 1054–1062.
- Zou, X., Chen, K., Zou, J., Han, P., Hao, J. and Han, Z. (2020). Single-cell RNA-seq data analysis on the receptor ACE2 expression reveals the potential risk of different human organs vulnerable to 2019-nCoV infection. Frontiers of medicine, 14(2), pp. 185–192.

О НЕОБХОДИМОСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА ГОРНОГО ТУННЕЛЯ АЛМАТЫ – ИССЫК-КУЛЬ

Г.К. Ташкеева[1], Е.М.Бекмуратов[2], Г.М. Илипов[3]
[1]доцент, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[2]дизайнер, ОФ «Совет ветеранов ВОВ, тружеников тыла и войны», Алматы, Казахстан
[3]директор ТОО «Jobasker», Алматы, Казахстан
tgk2512@gmail.com, ebekmuratov75@gmail.com, Arh.design777@mail.ru

Аннотация: в статье говорится о возможности сокращения расстояния от Алматы до Иссык-куля путем построения горного туннеля. Строительство туннеля позволит объединить бизнес, общество, власть с целью обеспечения занятости населения, стабильного роста доходов Казахстана и Кыргызстана, а также позволит обеспечить постоянную скорость движения транспортного потока круглый год, значительно сократить расстояние между указанными пунктами назначения, избежать взаимного пересечения транспортных потоков, также создаст комфортную для водителей среду, тем самым повышая безопасность движения.
Ключевые слова: туннель, туризм, строительство, новые рабочие места, пропускная способность грузов, пассажирский поток.

Озеро Иссык-Куль - самое большое озеро в Киргизии, лежит на высоте 1609 м, относится к крупным горным озерам планеты. По размерам входит в 30 самых больших озер мира, бессточное, находится на седьмом месте в списке глубоких озёр. Расположено в северо-восточной части республики, между хребтами Северного Тянь-Шаня: Кюнгёй-Ала-Тоо и Терскей Ала-Тоо. Уникальный целебный микроклимат, завораживающая красота озера, лежащего в обрамлении снежных гор и хвойных лесов, вода, не уступающая по составу морской, — всё это влечёт сюда людей, желающих отдохнуть и поправить здоровье вдали от шумных мегаполисов на лоне девственной природы. Умеренно морской климат, мягкие зимы и большое количество тепла, которое здесь накапливается за летние месяцы, не позволяют озеру замерзать в холодное время года [1].

Большинство наших соотечественников отдыхают на этом озере, следовательно нужно создать благоприятные условия для полноценного отдыха.

На данный момент протяженность пути от Алматы до Иссык-куля составляет 400 км. Такая протяженность объясняется не отдаленностью, а наличием природных препятствий (гор) между этими точками. Возникает вопрос: как можно уменьшить расстояние от Алматы до Иссык-куля?

Мы предлагаем строительство горного туннеля Алматы – Иссык-куль, как перспективу в туристическом бизнесе, а также, как возможность объединения усилий бизнеса, власти, общества с целью создания конкурентоспособной туристской индустрии для обеспечения занятости населения, стабильного роста доходов страны за счет увеличения объемов въездного и внутреннего туризма, а также превращения Казахстана в центр туризма Центральноазиатского региона [2].

Туннели – это горизонтальные или наклонные искусственные подземные сооружения, предназначенные для транспортных целей. Туннели строят для преодоления природных препятствий (например, туннели под горами), для

сокращения пути (туннель сквозь гору вместо дороги вокруг), для сокращения времени движения. Горные туннели прокладывают через горные хребты или возвышенности [3].

Строительство туннелей – это чрезвычайно сложный процесс, требующий больших знаний и грамотного проекта. Строительство всегда сопряжено с тщательным проведением предварительных исследований и геологических изысканий, а также значительными временными и денежными затратами. Но в то же время, строительство туннеля позволит создать новые рабочие места.

Сегодня в крупных городах возведение различных сооружений под землей и прокладка туннелей является довольно актуальным направлением в строительстве. Для этого применяют новейшие технологии, позволяющие производить работы, которые еще 10 лет назад выполнить было бы невозможно. Трудно представить, как обходились бы современные мегаполисы без метрополитенов, подземных сооружений и переходов, транспортных развязок с помощью туннелей. Эти сооружения позволяют сделать максимально безопасным движение транспорта и людей, сократить и облегчить время передвижения.

Строительство туннеля сквозь гору до трассы А365 позволит значительно сократить существующий маршрут: предполагаемая длина туннеля составит 18 км, тогда расстояние от Алматы до побережья Иссык - куля будет составлять 120 км. Следовательно, вместо 400 км наши соотечественники проедут на 280 км меньше, что позволит сделать их отдых значительно приятнее (Рисунок 1).



Рисунок 1 – Схема прокладки туннеля сквозь горные хребты

Мы предлагаем также проложить железную дорогу через туннель. На сегодняшний день перевозка груза из Алматы до города Бишкек по железной дороге осуществляется через станцию Луговое. Железная дорога по новому

маршруту существенно сократит расстояние между Алматы и Бишкек, а также увеличит пропускную способность грузов и пассажирского потока (Рисунок 2).

Эту железную дорогу в дальнейшем можно будет проложить вглубь территории Кыргызстана, при желании ее можно и нужно проложить до Индии. Вы только представьте, что влечет за собой прокладка железной дороги от Алматы до территории Индии! Приблизительное расстояние по предлагаемому маршруту составит 1200 километров. По нашему мнению, данная железная дорога обеспечит колоссальный пассажирский и грузопоток через Кыргызстан в Казахстан.

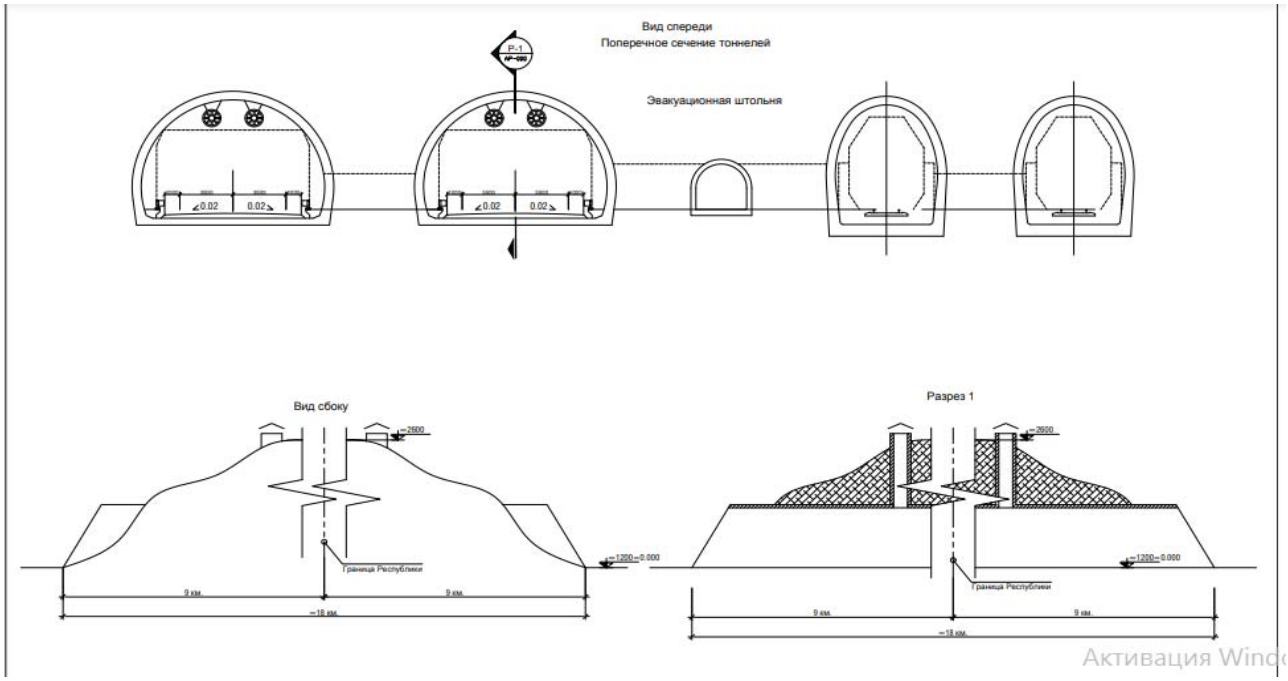


Рисунок 2 – Поперечное сечение туннелей

Актуальность строительства туннеля:

- Республика Казахстан и Кыргызская Республика находятся в едином экономическом пространстве ЕАЭС, что означает взаимную выгоду от проекта;

- удобная и короткая дорога поможет оживить бизнес и торговлю между странами;

- существующий проект дороги от Чолпон - Аты до Алматы через перевал Кастек, который расположен на высоте 3200 метров, не реализован на практике, так как требует больших капиталовложений с казахстанской стороны;

- привлекательность и доступность туристического направления в обеих странах подстегнёт сервис и выведет его на новый, конкурентоспособный уровень;

- строительство туннеля имеет определенные преимущества, так как позволит обеспечить постоянную скорость движения транспортного потока

круглый год, значительно сократить расстояние между указанными пунктами назначения, избежать взаимного пересечения транспортных потоков, также создаст комфортную для водителей среду, тем самым повышая безопасность движения;

- важным условием развития внутреннего и въездного туризма является доступность железнодорожного, автомобильного транспорта для всех категорий туристов (Рисунок 3).
- Если дорога будет платной, проект может окупить свои затраты в ближайшие 5 лет. Азиатский банк развития (**АБР**) оценил влияние строительства данной дороги на экономику Казахстана и Кыргызстана. **По оценке АБР, новая дорога, в зависимости от маршрута, будет ежегодно прибавлять $31-$165 млн к казахстанскому ВВП и $53-439 млн - к ВВП Кыргызстана** [4].
- Подведя итоги, можно сказать, что строительство туннеля Алматы – Иссык - куль позволит решить несколько стратегических задач обеих стран.



Рисунок 3 – Казахстанская сторона (визуализация 3d)

Учитывая вышеизложенное, считаем, что предложение по строительству горного туннеля «Алматы - Иссык-Куль» необходимо обсудить со всеми заинтересованными государственными органами и организациями.

Не исключаем возможности проведения дополнительных исследований.

В свою очередь, выражаем готовность в принятии участия в обсуждениях и дальнейшем сотрудничестве.

Список использованных источников

- https://ru.wikipedia.org/wiki/

- Карабалина Ж.Ж. Перспективы развития туризма в республике Казахстан // Вестник казахско-русского международного университета. 2013. Актюбинск. Экономика
- https://undergroundexpert.info/issledovaniya-i-tehnologii/tehnologii/vidy-tonnelej/print/
- https://kursiv.kz/news/otraslevye-temy/2021-01/kak-korotkaya-doroga-ot-almaty-do-issyk-kulya-povliyaet-na-ekonomiku

Covid-19 Vaccination, Homologous, Heterologous Prime Boosting or Enhanced Heterologous Immunoboosting

Shahid Abbas[1], **Zeliha Selamoglu**[2]
[1] **Allergy and Asthma Center, Blue Area, Islamabad, Pakistan**
[2] **Department of Medical Biology, Faculty of Medicine, Nigde Ömer Halisdemir University, Nigde, Turkey**
allergycenter@hotmail.com

Abstract: Our concerns about this issue; there are SARS-CoV2 variants and some vaccines have reduced efficacy against infection due to these variants. Secondly the strength and the type of the immune response. Thirdly length of the time that humoral response lasts and when one has to take the booster. To address above concerns we recommend having heterologous vaccination with two different types of vaccines and there is strong possibility that above concerns can be addressed. For this we have selected mRNA (Pfizer) and Inactivated Virus (Sinopharm) vaccines. There are several animal studies where immune response with heterologous vaccines was much stronger and lasting as compared to single vaccines but no human study. Currently Homologous Prime Boosting and Heterologous Prime Boosting strategies are being followed but we recommend third strategy which is Enhanced Heterologous Immunoboost Vaccination. We strongly believe that with our Covid-19 cacination strategy there will be much stronger and longer lasting immune response and may be more effective against the variants. Considering lack of human studies, therefore, to get both Siopharma and Pfizer vaccines and will be monitored humoral immune response.
Key words: Heterologous, Homologous, Cytokine Storm, CD4+ Cells, CD8+ Cells, Pfizer (mRNA), Sinopharm (inactivated Virus Vaccine)

1. Introduction

All these vaccines induce immune response, some have better humoral response and lesser Cellular Response while others have better cellular response than the humoral response. This could lead to partial protection. Humoral response is considered as measure to determine the efficacy of a vaccine where as cellular response is equally important. Normally there are two types of cellular immune responses with the production of T H1 Cells and T H2 cells. The T H1 or CD4+ cells aggravate the Covid-19 infection and are increased in the patients having disease and are responsible for the Cytokine storm. While T H2 Cells are increased by the Covid-19 vaccines and lead to production of CD8+ Cells which are also called Killer T Cells. These play important role in attacking the Covid-19 infected cells and kill the virüs (1-3).

Heterologous immunization with Covid-19 vaccines may induce superior immune response. There are 5 different platforms for Covid-19 vaccines and about 16 different vaccines developed. All these vaccines train the immune system to recognize the virus in different way and lead to develop more strong and durable immune response.

The platforms and vaccines in each platforms are as follows (4):

1-RNA based vaccine eg Pfizer, Moderna, CureVac G
2-Viral Vector (adenovirus-non-replicating) eg AstraZeneca, CanSino, Sputnik, Janssen
3-Inactivated Virus eg Sinopharm, Sinovac etc.
4-Protein subsunit eg Novavax
5-DNA based Vaccine eg Zydus Cadila

Our concern about this issue; there are SARS-CoV2 variants due to mutations to the genes in spike proteins targeted by Covid-19 vaccines. Some vaccines have reduced efficacy and develop mild to moderate disease due to infection by Covid-2 Variant. Theoretically those vaccines which use smaller epitopes (Receptor Binding Domain on the Spike Proteins or RBD) may not be safe against the variants since mutations take place in these regions and virus with mutation may evade neutralization by RBD antibodies produced by vaccines using spike proteins or RNA fragments as compared to vaccines prepared by the whole inactivated virüs (5).

In the content of the strength and type of the immune response, length of the time that humoral response lasts and when one has to take the booster. To address above concerns we recommend having heterologous vaccination with two different types of vaccines and there is strong possibility that above concerns can be addressed. For this we have selected RNA (Pfizer) and Inactivated Virus (Sinopharm + China National Biotec Group Co + Wuhan Institute of Biological Products)/Bharat Bitoech International.

• Homologous Prime Boost Vaccination (routine vaccination 1st and 2nd Dose of the same vaccine)
• Heterologous Prime-Boost Vaccination or Mixing and Matching Covid-19 Vaccination (first dose from one platform and 2nd dose from another platform)
• Enhanced Heterologous Immunoboost Vaccination (we recommend)
1st & 2nd dose from one vaccine and followed by 1st and 2nd dose from other vaccine platform)
Strategies of
• Homologous Prime Boost Vaccination
All of the Covid-19 vaccines widely available and usually need 2 doses about 21 days apart. The first dose primes the immune system and the second dose given 21-28 days apart, boosts it. Using the same vaccine preparation for the first and 2nd dose is called homologous prime-boost.
• Heterologous Prime-Boost Vaccination or Mixing and Matching Covid-19 Vaccination
In some countries there may be shortage of vaccines after first dose of the vaccine and people cant have the 2nd dose of the same vaccine after 21 days. If the 2nd dose of the same vaccine is given it is called Homologous Vaccination. Public Health Department England after the 2nd doses of of the vaccines were delayed for upto 12 weeks suggested that these people can have 2nd dose of some different platform vaccine to have some protection. This has lead the scientists of different countries to have projects of mixing and matching the different covid vaccines. Using different vaccine preparations is called heterologous prime-boost. For example, first dose of AstraZeneca Covid-19 dose is given and then after 21 days instead of AstraZanca Covid-19 vaccine, gived a shot of Pfizer Vaccine and this is Heterogenous Boost Vaccination.
• Enhanced Heterologous Immunoboost Vaccination (We recommend)

-We recommend that one should get 1st dose of one type of Covid-19 vaccine and then after 21 days should get the 2nd Dose the same vaccine (eg platform 3).
-Then one should get 2nd vaccine from different Covid-19 vaccine platform eg dose 1 and then dose 21 days after the 1st dose from platform 1.

2. CONCLUSION AND SUGGESTION

In conclusion, we suggest that with our Covid-19 vaccination strategy there will be much stronger and longer lasting immune response and may be more effective against the variants. Finally, considering lack of human studies, therefore, to get both Siopharma and Pfizer vaccines and will be monitored humoral immune response.

REFERENCES

- Gereda JE, Leung DYM, Thatayatikom A, Streib JE, Price MR, Klinnert MD, et al. (2000) Relationship between house dust endotoxin exposure, type 1 T-cell development, and allergen sensitisation in infants at high risk of asthma. Lancet. 355:1680-3.
  Jones CA, Holloway JA, Warner JO. (2000) Does atopic disease start in foetal life? Allergy. 55:2-10.
  Bahadoran A, Lee SH, Wang SM, Manikam R, Rajarajeswaran J, Raju CS and Sekaran SD (2016) Immune Responses to Influenza Virus and Its Correlation to Age and Inherited Factors. Front. Microbiol. 7:1841.
  WHO (2021) https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/covid-19-vaccines. 05.05.2021.
  Abbas S. President PAAIS (Pakistan Allergy Asthma and Immunology Society), Pakistan. 2021.

Радон-индукцияланған өкпе ісігі бар науқастардағы miR-19b-3p экспрессия деңгейін талдау

Арипова А.А., Булгакова О.В., Кусаинова А.А., Берсімбай Р.І.
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қазақстан
Aripova001@gmail.com

Түйіндеме: Өкпенің қатерлі ісігінің дамуына эндогенді, сонымен бірге экзогенді факторлар әсер етеді. Экзогенді фактордың бірі радон - темекіден кейінгі өкпе қатерлі ісігінің дамуының екінші кең таралған себептерінің бірі болып табылады.
Мақсаты. Радон мөлшері жоғары аумақтарда тұратын Қазақстан Республикасының тұрғындарында радонның жоғары деңгейі мен өкпе ісігінің дамуы арасындағы өзара байланысын және осы ауруды ерте диагностикалаудың оңтайлы әдісін жасау үшін miR-19b-3p экспрессиялық профилінің өзгеруін зерттеу.
Материалдар мен әдістер: радиометр көмегімен радонның белсенділігі өлшенді. miR-19b-3p профилін талдау сандық нақты режимдегі ПТР көмегімен жүргізілді.
Нәтижелері. Радон деңгейі жоғары аймақта тұратын өкпе ісігімен ауыратын науқастарда еркін айналымдағы miR-19b-3p экспрессия деңгейі бақылаумен салыстырғанда 6,5 есе жоғарлауымен сипатталғанын көрсетті.
Қорытынды. Осылайша, еркін айналымдағы miR-19b-3p өкпенің радон-индукцияланған қатерлі ісігі бар пациенттерде болжамды биомаркерлер ретінде қызмет ете алады.
Түйінді сөздер: Радон, miR-19b-3p, радон-индукцияланған өкпенің қатерлі ісігі

1. Кіріспе

Радон ең күшті канцерогендердің бірі болып табылады, әсіресе өкпе қатерлі ісігі дамыған жағдайда. Көптеген зерттеулер өкпенің қатерлі ісігінің дамуында радон дозасына тәуелді әсерін көрсетеді [Bersimbaev, 2020]. Сонымен қатар, әдебиетте бұл процестің молекулалық механизмі туралы нақты түсінік жоқ. Сондай-ақ, канцерогенез генетикалық және эпигенетикалық бұзылулармен де байланысты. Бірінші жағдайда, α-сәулеленуінің әсерінен пайда болатын онкогендер мен онкосупрессорлық гендердегі мутация туралы айтуға болады (радон және оның туындылары) [Ruano-Ravina, 2016], [Langevin, 2017].

Эпигенетикалық негіздің өзгеруі, ең алдымен, микроРНҚ профилінің өзгеруімен байланысты болуы мүмкін. МикроРНҚ-бұл транскрипциядан кейінгі деңгейде мақсатты гендерді реттеуге қатысатын кіші кодталмайтын РНҚ болып табылады [Берсимбаев, 2017].

Бүгінгі таңда, әртүрлі қатерлі ісіктердің, соның ішінде өкпе қатерлі ісігінің канцерогенезіне микроРНҚ-ның қатысуы туралы көптеген дәлелдер жинақталған. МикроРНҚ профилі белгілі бір қоршаған орта факторларының әсерінен өзгеретіндігі белгілі болды. Cui және оның әріптестерінің зерттеуі бойынша BEAS2B клетка линиясын радонның жоғары дозаларымен (20 000 Бк/м3) сәулелендіру кезінде осы клеткадағы микроРНҚ профилінің өзгеруіне әкелетінін көрсетті [Cui, 2013]. Осылайша, бір жағынан микроРНҚ онкологиялық процестің маркерлері, екінші жағынан радиациялық әсердің маркерлері, оның ішінде радон және оның туындылары болуы мүмкін [Izzotti, 2016], [Iqbal,2019].

Сондықтан, ісік ауруларындағы микроРНҚ экспрессиясының өзгерісін зерттеу арқылы ерте мерзімдегі ісік ауруларын диагностикалау барысында қолайлы молекулалық маркер ретінді қарастыруға болады.

2. Материалдар мен әдістер

Объект ретінде өкпе қатерлі ісігі диагнозы қойылған пациенттердің және өкпе патологиясы жоқ сау адамдардағы ЭДТА К2 антикоагулянты бар вакуумдық пробиркаға перифериялық қан үлгілері алынды. Зерттеу қатысқан қатысушылардың тұрғылықты мекен-жайы бойынша радон деңгейі анықталды. 127 зерттеу сынамалары үш топқа бөлінді: бірінші топ (эксперименттік) эквивалентті тепе-тең көлемді белсенділік (ЭТКБ) деңгейі жоғары аумақтарда тұратын өкпе ісігі диагнозы бар 50 пациенттен тұрды (өкпе ісігі+радон); екінші топ Шекті рұқсат етілген концентрация (ШРК) нормаларына сәйкес келетін радон деңгейі бар аумақтарда тұратын өкпе ісігі (радонсыз өкпе ісігі) диагнозы бар 27 пациенттен тұрды; үшінші топ (бақылау тобы) өкпе патологиясы жоқ және радон мен оның туынды деңгейі қалыпты аумақтарда тұратын 50 тексерілген еріктілерден (бақылау) тұрды.

2.1 Қанды компоненттерге бөлу

Қанды плазмаға және нысанды элементтерге бөлу мынадай әдістеме бойынша жүргізілді:қан 4 сағат бойы +4^{0}C температурада сақталды; плазманы таза пробиркаларға құйылынып алынды; плазма 3000g айналымында 10 минут ішінде центрифугаланды; 2 фракция түзілді: жоғарғы (супернатант) – тұнба түріндегі плазма, лейкоциттер; центрифугалаудан кейін супернатантты (плазманы) таза 2 мл пробиркаға алып, -80°температурада сақталады.

2.2 Қан плазмасынан РНҚ-ны бөлу

РНҚ бөлу mircury RNA Isolation kit (#300112, Exiqon) жиынтығы арқылы жүзеге асырылды, онда кешендердің денатурациясы және ақуыздардың және липопротеиндердің реагенттердің көмегімен тұнбасы пайдаланылады, содан кейін РНҚ супернатыннан өндірушінің хаттамасы бойынша колонкалардағы сорбция арқылы бөлінеді.

2.3 РНҚ концентрациясын өлшеу

Бөлінген РНҚ концентрациясы Thermo Scientific NanoDrop 1000 Spectrophotometer көмегімен анықталды. Бөлініп алынған РНҚ сапасының толқын ұзындығы 260 және 280 нм болатын оптикалық тығыздықтың қатынасы арқылы тексерілді. Сондай-ақ, талдау үшін РНҚ концентрациясы кемінде 10 нг/мкл болатын үлгілер алынды.

2.4 Кері транскрипция

Кері транскрипцияны өндірушінің хаттамасы бойынша miRCURY LNA™ cDNA synthesis kit II (8-64 rxns) (#203301 Exiqon) коммерциялық жиынтығының көмегімен жүргізілді.

2.5 Нақты уақыт режиміндегі ПТР

Нақты уақыт режимінде ПТР жүргізу үшін мастер микс қолданылды - miRCURY LNA™ microRNA PCR, ExiLENT SYBR® Green master mix, 2.5 ml (500 rxns of 10ul) (#203403 Exiqon), hsa-miR-19b-3p (#204450, Exiqon) праймері қолданылып, CFX96 ToUch™ (Bio-Rad) амплификаторында жүргізілді. Үш топ бойынша miR-19b-3p экпрессия деңгейінің сандық бағасын есептеу үшін $2^{-\Delta\Delta Ct}$ формуласы пайдаланылды.

2.6 Статистикалық талдаулар

Алынған мәліметтер Graph Pad Prism Version 6 бағдарламасын пайдалану арқылы статистикалық өңдеулер жасалынды.

3. Нәтиже

Өкпе қатерлі ісігі диагнозы қойылған пациенттердің және өкпе патологиясы жоқ сау адамдардың плазмасынан еркін айналатын miR-19b-3p экспрессиясына талдау жасалынды.

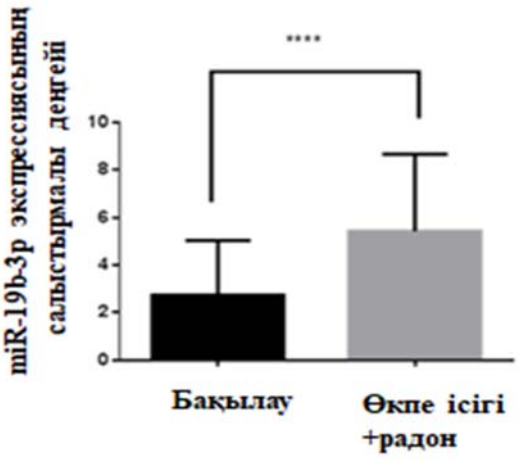
127 зерттеу сынамалары үш топқа бөлінді: бірінші топ (эксперименттік) эквивалентті тепе-тең көлемді белсенділік (ЭТКБ) деңгейі жоғары аумақтарда тұратын өкпе ісігі диагнозы бар 50 пациенттен тұрды (өкпе ісігі+радон); екінші топ Шекті рұқсат етілген концентрация (ШРК) нормаларына сәйкес келетін радон деңгейі бар аумақтарда тұратын өкпе ісігі (радонсыз өкпе ісігі) диагнозы бар 27 пациенттен тұрды; үшінші топ (бақылау тобы) өкпе патологиясы жоқ және радон мен оның туынды деңгейі қалыпты аумақтарда тұратын 50 тексерілген еріктілерден (бақылау) тұрды.

Осылайша алынған мәліметтер $2^{-\Delta\Delta Ct}$ формуласына сәйкес барлық үш топтағы экспрессия деңгейінің сандық бағасын есептеу үшін пайдаланылды. Барлық үш топ бойынша экспрессия деңгейінің нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 Бақылаумен салыстырғанда өкпе қатерлі ісігі бар науқастардағы miR-19b-3p салыстырмалы экспрессия деңгейі

	miR19b-3p	**U6**	**∆Ct**	**∆∆Ct**	**miR19b-3p экспрессия деңгейінің айырмашылығы**
Бақылау	28,876±0,381	31, 604±0,219	-2,728±0,467	0,00±0,467	1 (0,723-1,382)
Өкпе ісігі+радон	26,288±0,45	31,7179±0,32	-5,430±0,641	-2,384±0,641	6,505 (3,404-8,009)
Радонсыз өкпе ісігі	26,482±0,43	31,998±0,21	-5,516±0,516	-3,415±0,516	6,906 (4,827-9,881)

1-кестеден көріп отырғанымыздай, "өкпе қатерлі ісігі+радон" тобындағы пациенттерде miR-19b-3p экспрессиясының деңгейі сау адамдарға қарағанда 6,5 есе жоғары болды. 1-суретте стандартты ауытқуы бар екі топта да miR-19b-3p экспрессиясының салыстырмалы деңгейінің мәндері көрсетілген.

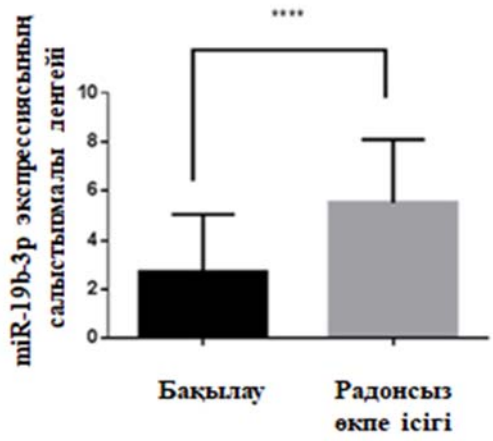


Сурет 1. Бақылаумен салыстырғанда "өкпе ісігі +радон" тобының пациенттеріндегі miR-19b-3p экспрессиясының салыстырмалы деңгейі

Осыған ұқсас деректер "радонсыз өкпе ісігі " тобындағы және "бақылау" дені сау адамдар тобындағы miR-19b-3p экспрессиясын талдау кезінде алынды, онда өкпе ісігі диагнозы бар пациенттердің плазмасындағы miR-19b-3p деңгейінің бақылаумен салыстырғанда 6,9 есе ұлғаюы байқалды (p<0,0001) (2-сурет).

Өкпенің қатерлі ісігі бар науқастар мен сау адамдардың екі тобындағы miR-19b-3p экспрессия деңгейінің арасындағы сенімді айырмашылық өкпенің қатерлі ісіктерінің дамуымен байланысты онкомир екенін көрсетеді. Демек, бұл микроРНҚ канцерогенезде маңызды рөл атқарады және өкпе қатерлі ісігін диагностикалауда онкомаркерлердің бірі ретінде қарастырылуы мүмкін.

Сонымен қатар, нәтижелер Хэбэй медициналық университетінің ғалымдарының мәліметтеріне сәйкес келеді, олар miR-19 экспрессиясы өкпе аденокарценомасының клетка линиясын (A549) адамның өкпе эпителий клеткалар линиясымен салыстырғанда едәуір жоғары екенін анықтады. Бұл зерттеу, сонымен қатар, miR-19 экспрессиясының жоғары деңгейі өкпенің қатерлі ісігі клеткаларының көбеюі мен тасымалдануында промотор ретінде әрекет ете алатындығын көрсетті [Hu, 2016.].



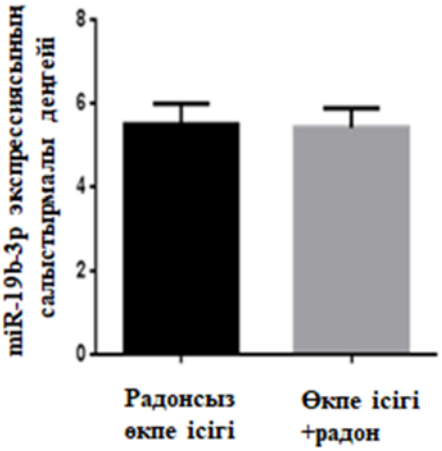
Сурет 2. Бақылаумен салыстырғанда "өкпе ісігі радонсыз" тобының пациенттеріндегі miR-19b-3p экспрессиясының салыстырмалы деңгейі (p<0,0001)

miR-19 онкогеннің рөлі өкпе онкологиясында расталады. Сонымен, miR-19 PPP2R5E-нің B суббірлігін және BCL2L11нысаналай отырып, ұсақ емес өкпе қатерлі ісігінің клеткалық линиясында апоптозды ингибирлейді жәнеклетка пролеферациясын күшейтеді [Baumgartner, 2018]. CBX7 генінің экспрессиясын бұғаттау арқылы ұсақ емес өкпе қатерлі ісігінің клеткалық линиясында клетка пролефирация үдерісін стимулдайды [Peng, 2018].

Осыған байланысты, бұл микроРНҚ-ның радон тудыратын өкпе қатерлі ісігінің патогенезіне қатысуы туралы болжау қисынды болар еді. Алайда, "өкпе қатерлі ісігі +радон" және " радонсыз өкпе қатерлі ісігі" топтарындағы miR-19b-3p салыстырмалы экпрессия деңгейінің салыстырмалы талдауы (бұл жағдайда "радонсыз өкпе қатерлі ісігі" тобы бақылау тобы ретінде қарастырылды) екі топтағы miR-19b-3p экспрессия профилі айтарлықтай ерекшеленбейтінін көрсетті (кесте 2, сурет 3).

Кесте 2 Радонның жоғарғы және төменгі дозасы әсер еткен өкпе ісігі диагнозы бар науқастардағы miR-19b-3p экспрессиясының салыстырмалы деңгейі

	miR19b-3p	**U6**	**∆Ct**	**∆∆Ct**	miR19b-3p экспрессия деңгейінің айырмашылығы
Өкпе ісігі +радон	26,288±0,45	31,717±0,32	-5,430±0,641	0,086±0,6413	0,94 (0,6-1,48)
Радонсыз өкпе ісігі	31,998±0,21	26,482±0,43	-5,516±0,516	0,00±0,5167	1 (0,705-1,416)



Сурет 3. "Радонсыз өкпе ісігі" тобымен салыстырғанда "өкпе ісігі + радон" тобының пациенттеріндегі miR-19b-3p экспрессиясының салыстырмалы деңгейі

Осылайша, алынған нәтижелер miR19b-3p өкпенің қатерлі ісіктерін дамытуда маңызды рөл атқаратындығын көрсетеді, бірақ оны радонның әсер ету маркері ретінде пайдалану ұсынылмайды.

Әртүрлі патологиялық жағдайда микроРНҚ профилінің өзгеруі болашақта эпигентикалық биомаркер және әлеуеті жоғары терапевтикалық нысан ретінде сипатталады [Iqbal, 2019]. Осыған байланысты miR19b-3p үлгісін әр түрлі гистологиялық типтерде зерттеу қызығушылық тудырып отыр.

Алынған нәтижелер miR19b-3p экспрессиясының өзгерістері өкпе қатерлі ісігінің патогенезіне қатысатындығын көрсетеді, алайда, бұл микроРНҚ радонның әсерінен болған өкпенің қатерлі ісіктерінің дамуының нақты механизмдеріне қатыспайтындығын көрсетті. Сондай-ақ, miR19b-3p профилі жасына, жынысына, ұлтына және онкологиялық процестің сатысына байланысты емес екенін атап өткен жөн.

4. Қорытынды

Радон мөлшері жоғары аумақтарда тұратын Қазақстан Республикасының тұрғындарында радонның жоғары деңгейі мен өкпе ісігінің дамуы арасындағы өзара байланысты және осы ауруды ерте диагностикалаудың оңтайлы әдісін жасау үшін miR-19b-3p экспрессиялық профилінің өзгеруі зерттелді. Біздің зерттеуіміздің нәтижелері бойынша жоғары сезімталдықпен сипатталатын өкпе ісігін ерте диагностикалауға арналған биомаркер ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

References

Қолданылған әдебиеттер тізімі

- Берсимбаев, Р.И., Булгакова, О.В., Жабаева, Д.Б., Кусаинова, А.А.(2017). Изучение особенностей экспрессии генов, участвующих в развитии рака: генетический полиморфизм и роль микроРНК в патогенезе рака легкого. Материалы 4 международных Фарабиевских чтений. Алматы: С.3-4. **https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow2/85024/76/3/702/2017//**
- Baumgartner, U.; Berger, F.; Hashemi Gheinani, A.; Burgener, S.S.; Monastyrskaya, K.; Vassella, E. (2018) miR-19b enhances proliferation and apoptosis resistance via the EGFR signaling pathway by targeting PP2A and BIM in non-small cell lung cancer. Mol. Cancer, 17, 44.
- Bersimbaev, R., Pulliero A., Bulgakova O., Kussainova A., Aripova A., Izzotti A. (2020) Radon Biomonitoring and microRNA in Lung Cancer. Int. J. Mol. Sci., 21, 2154.
- Cui, F.M., Li, J.X., Chen, Q., Du, H.B., Zhang, SY., Nie, J.H., Cao, JP., Zhou, P.K., Hei, T.K., Tong J.(2013) Radon-induced alterations in micro-RNA expression profiles in transformed BEAS2B cells. J Toxicol Environ Health, 76(2), pp. 107-119
- Hu, W., Jin, P., Ding, C., Liu, W. (2016) miR-19a/b modulates lung cancer cells metastasis through suppression of MXD1 expression. Oncol Lett, 12(3), pp.1901–1905
- Iqbal, M.A.; Arora, S.; Prakasam, G.; Calin, G.A.; Syed, M.A. (2019) MicroRNA in lung cancer: Role, mechanisms, pathways and therapeutic relevance. Mol. Asp. Med., 70, pp.3–20.

- Izzott,i A., Carozzo, S., Pulliero, A., Zhabayeva, D., Ravetti, J.L., Bersimbaev, R. (2016) Extracellular MicroRNA in liquid biopsy: applicability in cancer diagnosis and prevention. American Journal of Cancer Research, 6(7), pp.1461-1493
- Langevin, S.M.; Kelsey, K.T. (2017) Clinical Epigenetics of Lung Cancer. Transl. Epigenetics Clin., pp. 97–133.
- Peng, X.; Guan, L.; Gao, B.(2018) miRNA-19 promotes non-small-cell lung cancer cell proliferation via inhibiting CBX7 expression. OncoTargets Ther., 11, pp. 8865–8874.
- Ruano-Ravina, A.; Torres-Durán, M.; Kelsey, K.T.; Parente-Lamelas, I.; Leiro-Fernández, V.; Abdulkader, I.; Abal-Arca, J.; Montero-Martínez, C.; Vidal-García, I.; Amenedo, M.; et al. (2016) Residential radon, EGFR mutations and ALK alterations in never-smoking lung cancer cases. Eur. Respir. J., 48, pp.1462–1470.

ВЛИЯНИЕ ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО СТРЕССА НА ПОКАЗАТЕЛИ ГЕМОСТАЗА УЧАЩИХСЯ 9-Х И 11-Х КЛАССОВ

Курманбекова Г.Т., Бейшеналиева С.Т., Омурзакова Н.Т., Кыдыралиева Б.У.
Кыргызско-Турецкий университет «Манас» отделение биологии факультета естественных наук, г.Бишкек, Кыргызская Республика
bermet.kidiraliyeva@manas.edu.kg

Аннотация. Целью нашего исследования явилось изучение влияние экзаменационного стресса на показатели гемостаза старшеклассников. В качестве модели эмоционального стресса в работе был выбран экзаменационный стресс. Исследования проведены на 60 учащихся 9-х и 11-х классов в возрасте 15-17 лет, из них 4 - юноши и 56 - девушки. Во время обычного учебного процесса (контроль) и непосредственно перед экзаменом у них обследовали состояние системы гемостаза. В ходе исследований мы использовали методы, характеризующие общую коагуляционную активность крови, отдельные фазы процесса свертывания крови и фибринолитическую активность крови. В работе изложены влияние экзаменационного стресса на показатели гемостаза старшеклассников. Показано, что экзаменационный стресс в организме учащихся 9-х и 11-х классов вызывает гипо- и гиперкоагуляцию. Установлено, что в крови учащихся 9-х и 11-х классов содержание фибриногена повышается и увеличивается активность естественного антикоагулянта антитромбина III. Антикоагулянтное звено гемостаза было угнетено, о чем свидетельствовало укорочение тромбинового времени. Установлено, что в крови учащихся регистрировалась выраженная активация тотального эуглобулинового и Хагеман-зависимого фибринолиза. Экзаменационный стресс по-разному влиял на показатели гемостаза старшеклассников. Экзамены в организме учащихся 9-го класса вызывали чрезвычайно резко выраженную гиперкоагуляцию. В организме учащихся 11-го класса экзаменационный стресс также формировал гиперкоагуляцию, но степень её выраженности была гораздо меньше. Показано, что в организме старшеклассников разнонаправленные сдвиги гемостаза обусловлены действием экзаменационного стресса.
Ключевые слова: экзаменационный стресс, показатели гемостаза, старшеклассники, гипокоагуляция, гиперкоагуляция.

1. Введение.

В настоящее время эмоциональный стресс считается одним из ведущих факторов, вызывающих нарушение здоровья старшеклассников. (А.С. Фаустов, Ю.В. Щербатых, 2001; К.В. Судаков, 2005; И.Р. Балданова, 2010). По оценкам некоторых западных экспертов с этим явлением так или иначе связаны состояние системы гемостаза (K.G. Mann, K. Brummel-Ziedins, T.Orfeo, 2006). В самой общей форме под эмоциональным стрессом понимают «общую системную реакцию организма, развивающуюся на действия стресс-факторов», причем у человека все эмоционально значимые ситуации опосредуются через его личностные особенности и тип его высшей нервной деятельности. В качестве удобной и многократно реализуемой модели стресса был выбран экзаменационный стресс, являющийся типичным примером ярко выраженной социально обусловленной реакцией, сопровождающейся комплексом физиологических и биохимических изменений в организме человека (Р.Р. Антонов, А.В. Чупрова, С.Я. Анмут и др. 2007; Г.М. Галстян, С.А. Васильев, А.В. Кречетова, 2012; A.L. Dunn, M.N. Tnvedi, N.A. ONeal, 2011).

Экзаменационный стресс проявляется не только в виде субъективных переживаний - страха, тревоги и других отрицательных эмоций, но и вызывает объективные изменения в организме школьников. Эти изменения, в частности, проявляются в нарушении состояния системы гемостаза (Д.М. Зубаиров, 2000). Исследования последних лет (И.Р. Балданова, 2010) в области гемостазиологии показывают, что самые разные стрессорные воздействия способны смещать гемостатический потенциал крови у старшеклассников в сторону гиперкоагуляции с развитием риска тромбообразования.

Однако в современной литературе по этой проблеме мы не встретили ни одной работы, посвященной изучению влияние экзаменационного стресса на состояние системы гемостаза старшеклассников.

Целью нашего исследования явилось изучение влияние экзаменационного стресса на показатели гемостаза старшеклассников.

2. Материалы и методы

В качестве модели эмоционального стресса в работе был выбран экзаменационный стресс. Исследования проведены на 60 учащихся 9-х и 11-х классов в возрасте 15-17 лет, из них 4 - юноши и 56 - девушки. Во время обычного учебного процесса (контроль) и непосредственно перед экзаменом у них обследовали состояние системы гемостаза. Кровь из вены у обследуемого брали утром путем пункции локтевой вены сухой острой короткой иглой с широким просветом без шприца. Кровь забирали в силиконированную посуду с цитратом натрия (3,8%) в соотношении 9:1. Затем центрифугировали в течение 10 мин. при 1500 об/мин. Полученную плазму сразу отсасывали в силиконированную посуду и применяли в эксперименте. В ходе исследований мы использовали методы, характеризующие все звенья системы гемостаза: характеризующие общую коагуляционную активность крови, отдельные фазы процесса свертывания крови и фибринолитическую активность крови (Баркаган, З.С., Момот, А.П. 2001). Полученный материал обработан методами вариационной статистики для связанных и не связанных между собой наблюдений и вычислен показатель достоверности различий (Р).

3. Выводы

Как видно табл.1 время свертывания цельной крови по Ли-Уайту, свидетельствовало о гиперкоагуляции. В не силиконированной пробирке время образования кровяного сгустка с 7,1±0,5 мин. до 5,0±0,8 мин. (Р <0,05) укорачивалось, а также с 10,1±0,7 мин. до 7,0±0,8 мин. (Р <0,05) в силиконированной пробирке.

Показатели биохимической гемостазиограммы – время рекальцификации плазмы с 120,0±2,3с до 71,0±5,9с (Р <0,001) каолиновое время с 47,3±1,0с до 28,0±1,6с (Р <0,001) укорачивались. Это свидетельствует о гиперкоагуляции в крови учащихся 9-го класса. Имитация 3-го липидного тромбоцитарного фактора кефалином также приводила к укорочению с 39,3± 1,2с до 29,0±5,9с (Р <0,05) каолин-кефалинового времени плазмы, что свидетельствовало о коагуляционной полноценности потребляемых сосудистой стенкой тромбоцитов. Вместе с тем, перед экзаменом

протромбиновое время (P >0,2) и толерантность плазмы гепарина (ТПГ) изменялись не достоверно (P >0,2).

Антикоагулянтное звено гемостаза было угнетено, о чем свидетельствовало укорочение с 38,0±1,0с до 27,0±0,8с (P <0,05) тромбинового времени. Экзаменационный стресс увеличивал с 45,3±3,5с до 50,0±1,2с (P <0,05) содержание в крови антитромбина III (Ат III) и приводил к гиперфибриногенемии (P <0,05). А свободный гепарин изменялся не достоверно (P >0,2). Аутокоагуляционный тест на 6 минуте с 14,0±1,2 с до 8,2±0,8 с (P <0,05) укорачивалось. У 10-ти из 30-ти учащихся были положительными этаноловые и протаминсульфатные пробы. Содержание фибриногена в крови с 2,5±0,2 г/л до 3,6±0,08 г/л увеличивалось.

У учащихся 9-го класса перед экзаменом активировался фибринолиз. Об этом свидетельствуют укорочение времени тотального эуглобулинового (P <0,05) и Хагеман-зависимого (P <0,001) фибринолиза.

Таблица 1 Показатели гемостаза в крови учащихся 9-го класса

П О К А З А Т Е Л И	Контрольная группа	Экспериментальная группа (перед экзаменом)
Время свертывания крови по Ли-Уайту (мин.) в не силиконированной пробирке	7,1±0,5	5,0±0,8*
в силиконированной пробирке	10,1±0,7	7,0±0,8*
Время рекальцификации плазмы (с)	120,0±2,3	71,0±5,9*
Каолиновое время плазмы (с)	47,3±1,0	28,0±1,6*
Каолин-кефалиновое время (с)	39,3±1,2	29,0±5,9*
АКТ (с) на 6 мин.	14,0±1,2	8,2±0,8*
на 8 мин.	11,0±1,0	13,0±0,8*
на 10мин.	8,1±0,5	10,0±0,8*
ТПГ (мин.)	16,6±0,7	15,0±0,8
Протромбиновое время (с)	25,3±1,2	25,0±0,8
Тромбиновое время (с)	38,0±1,0	27,0±0,8*
Свободный гепарин (с)	9,3±0,3	9,0±0,8
Антитромбин III (с)	45,3±3,5	50,0±1,2*
Фибриноген (г/л)	2,5±0,2	3,6±0,08*
Тотальный эуглобулиновый фибринолиз (мин.)	>300,0±0,0	190,1±8,4*
Хагеман-зависимый фибринолиз (мин.)	>220,0±0,0	120,0±8,4*
Этаноловая проба	30 (-)	10 (+); 20 (-)
Протаминсульфатная проба	30 (-)	10 (+); 20 (-)

Примечание.* P <0,05 при сравнении с показателями контроля.

У учащихся 11-го класса (табл. 2) время свертывания цельной крови по Ли-Уайту в не силиконированной пробирке с 5,0±0,1мин. до 6,1±0,07мин. (P <0,001) удлинялось, в то время как в силиконированной посуде свертывание крови с 11,5±0,3 мин. до 8,4±0,1 мин. (P <0,001) ускорялось.

Данные биохимической гемостазиограммы однонаправленно свидетельствовали о гиперкоагуляции в крови учащихся 11-го класса перед экзаменом. Время рекальцификации плазмы с 113,0±1,2с до 77,0±2,8с (P<0,001) укорачивалось. Время образования фибринового сгустка у таких учащихся при активации фактора Хагемана каолином еще более с 54,8±0,7 с до 28,0±0,1с (P <0,001) укорачивалось. Имитация кефалином 3-го липидного тромбоцитарного фактора с 44,8±1,7с до 38,0±1,0с (P <0,001) укорачивала каолин-кефалиновое время. Аутокоагуляционный тест (АКТ) на 6-ой и 8-ой минутах определения укорачивался с 13,3±0,7с до 9,0±0,3с (P<0,01) и с 11,0±0,7с до 7,0±0,3с (P<0,05) соответственно, при незначительном с 7,5±0,5с до 7,6±0,1с изменении времени образования сгустка на 10 мин. Толерантность плазмы гепарина перед экзаменом с 11,0±0,1 мин. до 7,5±0,03 мин. (P<0,001) увеличивалась, однако протромбиновое время имело тенденцию с 29,8±0,7с до 33,0±1,0с к удлинению. Антикоагулянтная система гемостаза была угнетена, о чем свидетельствовало с 25,6±0,7с до 32,0±0,7с (P <0,05) удлинение тромбинового времени и уменьшение с 10,6±1,2с до 5,0±0,3с (P <0,001) свободного гепарина. Одновременно в крови учащихся с 41,6±2,8с до 55,0±2,5с (P<0,05) увеличивалось содержание естественного антикоагулянта антитромбина III, несмотря на то, что у 12-ти из 30-ти учащихся был отрицательным этаноловый тест и у 10-ти из 30-ти протаминсульфатный тест. Содержание фибриногена в крови учащихся 11-го класса с 3,7±0,07г/л до 4,6±0,03 г/л (P <0,001) увеличивалось, регистрировалась выраженная активация тотального эуглобулинового (P <0,001) и Хагеман-зависимого (P<0,001) фибринолиза.

Таблица 2 Показатели гемостаза в крови учащихся 11-го класса

П О К А З А Т Е Л И	Контрольная группа	Экспериментальная группа (перед экзаменом)
Время свертывания крови по Ли-Уайту (мин.) в не силиконированной пробирке	5,0±0,1	6,1±0,07*
в силиконированной пробирке	11,5±0,3	8,4±0,10*
Время рекальцификации плазмы (с)	113,0±1,2	77,0±2,8*
Каолиновое время плазмы (с)	54,8±0,7	28,0±0,1*
Каолин-кефалиновое время (с)	44,8±1,7	38,0±1,0*
АКТ (с) на 6 мин.	13,3±0,7	9,0±0,3*
на 8 мин.	11,0±0,7	7,0±0,3*
на 10 мин.	7,5±0,5	7,6±0,1
ТПГ (мин.)	11,0±0,1	7,5±0,03*

Протромбиновое время (с)	29,8±0,7	33,0±1,0
Тромбиновое время (с)	25,6±0,7	32,0±0,7*
Свободный гепарин (с)	10,6±1,2	5,0±0,3*
Антитромбин III (с)	41,6±2,8	55,0±2,5*
Фибриноген (г/л)	3,7±0,07	4,6±0,03*
Тотальный эуглобулиновый фибринолиз (мин.)	419,0±6,4	270,0±3,5*
Хагеман-зависимый фибринолиз (мин.)	421,0±4,1	185,0±3,5*
Этаноловая проба	30 (-)	12 (+); 18 (-)
Протаминсульфатная проба	30 (-)	10 (+); 20 (-)

Примечание. * P <0,05 при сравнении с показателями контроля.

4. Результаты

Целью нашего исследования явилось изучение влияние экзаменационного стресса на показатели гемостаза старшеклассников. Показано, что экзаменационный стресс в организме страшеклассников вызывает гипо- и гиперкоагуляцию. Установлено, что в крови учащихся 9-х и 11-х классов содержание фибриногена повышается и увеличивается активность естественного антикоагулянта антитромбина III. Экзамены в организме учащихся 9-го класса вызывали чрезвычайно резко выраженную гиперкоагуляцию. В организме учащихся 11-го класса экзаменационный стресс также формировал гиперкоагуляцию, но степень её выраженности была гораздо меньше. Показано, что в организме старшеклассников разнонаправленные сдвиги гемостаза обусловлены действием экзаменационного стресса.

Ссылки

- Антонов, Р.Р., Чупрова, А.В., Анмут С.Я. и др. (2007). Конечный этап свертывания крови в норме и при патологии. Патология, физиология и экспериментальная терапия. 2, стр. 26-29.
- Баркаган, З.С., Момот, А.П. (2001). Диагностика и контролируемая терапия нарушений гемостаза. М.: Ньюдиамед АО., 306 с.
- Балданова, И.Р. Применение оценки качества гематологических и коагулологических исследований для совершенствования учебно-исследовательской работы студентов по патофизиологии крови. (2010). Вестник Бурятского государственного университета. 12, стр. 113-115.
- Галстян, Г.М., Васильев, С.А., Кречетова, А.В. (2012). Система свертывания крови при стрессе. Гематология и трансфузиология. 3, стр. 28-32.
- Зубаиров, Д.М. (2000). Молекулярные основы свертывания крови и тромбообразования. Казань., 364 с.
- Судаков, Н.В. Индивидуальность эмоционального стресса (2005). Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. 105 (2), стр. 4-12.
- Фаустов А.С., Щербатых Ю.В. (2001). Коррекция уровня экзаменационного стресса у студентов как фактор улучшения их здоровья. Здравоохранение Российской Федерации, 4, стр.38-39.

- Dunn A.L., Tnvedi M.H., O'Neal N.A. Physical activity dose-response effects on outcomes of depression and anxiety (2011). Med. Sci. Sports Exerc. 33. (6), P. 587-597.
- Mann K.G., Brummel-Ziedins K, Orfeo T. Model of blood coagulation (2006). Blood Cells.Mol.Diss. 36 (2), P. 108-117.

Taşeli Platosu Ve Ermenek Vadisi (Antalya-Karaman-Mersin)'Den C12 Karesi İçin Yeni Kayıt Briyofitler

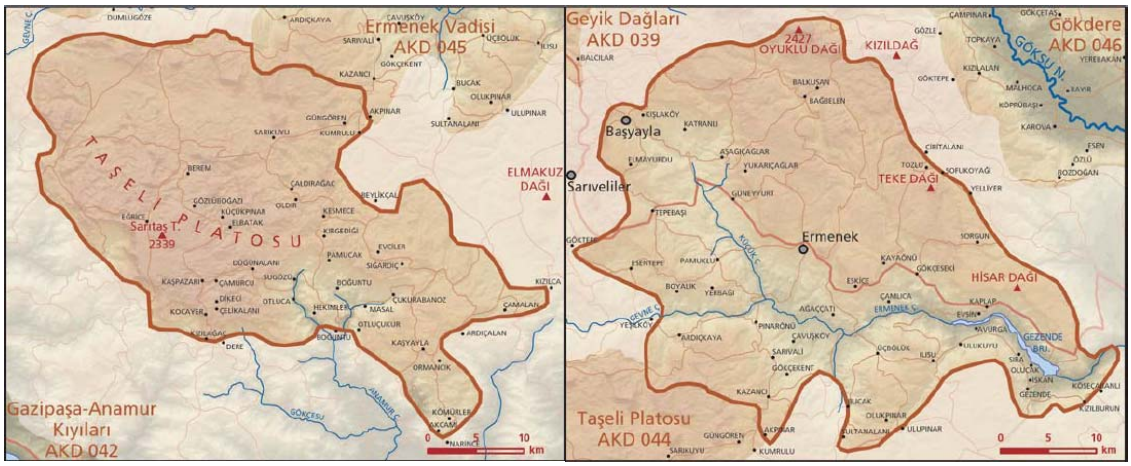
Ahmet Uygur[1], Tülay Ezer[2], Seher Karaman Erkul[1], Mevlüt Alataş[3]
[1]Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Aksaray/Türkiye
[2]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Niğde/Türkiye
[3]Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tunceli/Türkiye
uygur3347@gmail.com

Özet: Bu çalışmada, Taşeli Platosu ve Ermenek Vadisi (Antalya-Karaman-Mersin)'nde yapılan arazi çalışmaları sonucunda toplanan briyofit örneklerinin teşhisleri yapılmış, ciğerotlarından 5 ve yapraklı karayosunlarından da 58 olmak üzere toplam 63 taksonun Türkiye briyofit kareleme sistemine göre C12 karesi için yeni kayıt olduğu saptanmıştır. Ayrıca, tespit edilen yeni kayıt taksonların ekolojik özellikleri ve Türkiye yayılışları da verilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Antalya, Briyofit, C12, Karaman, Mersin

1. Giriş

Taşeli Platosu, Antalya-Karaman ve Mersin illeri arasında karstik bir platodur. Ermenek Vadisi ise Karaman ve Mersin illerinin sınırları içerisinde yer alan Ermenek Çayı'nın oluşturduğu derin bir vadidir (Eken vd., 2006; Şekil 1).

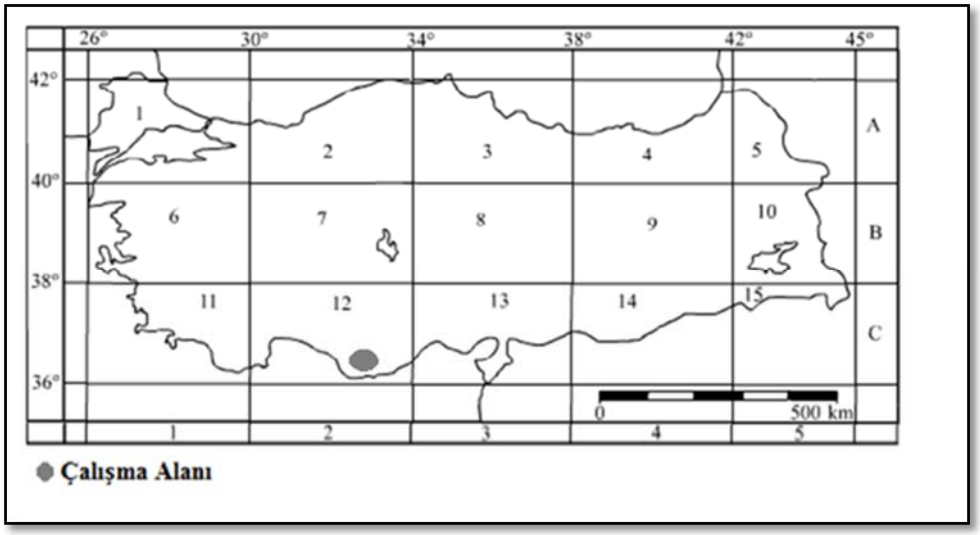
Araştırma alanı Akdeniz Fitocoğrafik bölgesinde yer almakta olup Doğa Derneği tarafından belirlenmiş olan 305 önemli doğa alanları arasında yer almaktadır (Eken vd., 2006). Ayrıca Ermenek Vadisi Türkiye'deki 122 Önemli Bitki Alanı'ndan birisidir (Özhatay vd., 2003). Alanda yüksek yayla karakterindeki kurak alanlarda step vejetasyonu, kayalık alanların geniş yer kapladığı alanlarda kaya vejetasyonu oldukça yaygındır. Sulak alanlarda ve dere kenarlarında sucul vejetasyon bulunmaktadır. Ayrıca alanda Pinus brutia Ten., Cedrus libani A. Rich. ve Juniperus Lemmon ağaçlarının oluşturduğu orman vejetasyonu yer almaktadır (Sümbül ve Erik, 1988a, 1988b, 1990a, 1990b). Kireçsiz kahverengi topraklar ve kırmızı Akdeniz toprakları büyük toprak gruplarıdır (Dizdar, 2003).



Şekil 1. Taşeli Platosu ve Ermenek Vadisi önemli bitki alanı topoğrafik haritası (Eken vd., 2006)

Anamur Meteoroloji istasyonu yıllık yağış miktarı 928,3 mm ve yağış rejimi Merkezi Akdeniz olup biyoiklim tipi az yağışlı sıcak Akdeniz iklimi; Gülnar Meteoroloji istasyonu yıllık yağış miktarı 762,8 mm, yağış rejimi Merkezi Akdeniz ve biyoiklim tipi az yağışlı serin Akdeniz iklimi; Ermenek Meteoroloji istasyonu yıllık yağış miktarı 497,1 mm, yağış rejimi Doğu Akdeniz yağış rejiminin 1. Tipi, biyoiklim tipi yarı kurak soğuk Akdeniz iklimi olarak belirlenmiştir (Akman 2011)

Araştırma alanı Henderson (1961) Türkiye kareleme sistemine göre C12 karesi içinde yer almaktadır (Şekil 2). Bu alanda Özenoğlu Kiremit vd. (2007), Kırmacı ve Özçelik (2010), Batan ve Özdemir (2011), Ursavaş ve Çetin (2013), Alataş vd. (2016), Batan ve Özdemir (2016), Özçelik vd. (2016), Ezer (2017) ve Ursavaş ve Keçeli (2020) bryofloristik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalara ilaveten Taşeli Platosu ve Ermenek Vadisi'nin çalışılması, alanın biyolojik zenginliğinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlayacaktır.



Şekil 2. Henderson (1961) Türkiye kareleme sistemine göre araştırma alanı

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmanın materyalini 2018-2021 yılları arasında Taşeli Platosu ve Ermenek Vadisi'ndeki farklı habitatlardan toplana briyofit örnekleri oluşturmaktadır. Briyofit örnekleri belirlenen istasyonlardan çeşitli kazıyıcı aletler yardımıyla doğal görünümleri bozulmadan toplanarak laboratuvara getirilmiş ve doğrudan güneş ışığı almayan ortamda örnek zarflarının ağzı açık şekilde birkaç gün bekletilerek kurutulmuştur.

Teşhis edilen örnekler ıslatılarak bitki çeşidine göre ayırt edici karakterleri gösteren kısımları su ortamında preparatı hazırlanarak, trinoküler ışık mikroskobunda incelenmiştir.

Bitki listesi hazırlanırken geçerli isim ve sinonimlik durumlarının tespit edilmesinde Özenoğlu-Kiremit ve Keçeli (2009), Ros ve arkadaşları (2013), Söderström ve arkadaşları (2016), Erdağ ve Kürschner (2017), Kürschner ve Frey (2020), Hodgetts ve arkadaşları (2020)'nın eserleri dikkate alınmıştır. C12 karesi yeni kayıt durumları Özenoğlu Kiremit vd. (2007), Kırmacı ve Özçelik (2010), Batan ve Özdemir (2011), Ursavaş ve Çetin (2013), Alataş vd. (2016), Batan ve Özdemir (2016), Özçelik vd. (2016), Ezer (2017) ve Ursavaş ve Keçeli (2020)'nin eserleri gözden geçirilerek karar verilmiştir.

Ayrıca tespit edilen taksonların ekolojik özellikleri Dierssen (2001), hayat formları Hill ve arkadaşları (2007)'nın eserleri ve arazi gözlemleri dikkate alınarak hazırlanmıştır.

3. Bulgular

Marchantiophyta Stotler & Crand.-Stotl.

Adelanthaceae Grolle

1. Syzygiella autumnalis (DC.) K. Feldberg, Váňa, Hentschel & Heinrichs

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, fotofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A4).

Cephaloziellaceae Douin

2. Cephaloziella baumgartneri Schiffn.

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, fotofit, tek sürünücü.

Yayılışı: Türkiye, (B6, C11).

3. Cephaloziella stellulifera (Taylor ex Carrington et Pearson) Croz

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, fotofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A1, B6)

Jungermanniaceae Rchb.

4. Mesoptychia badensis (Gottsche ex Rabenh.) L.Söderstr. & Váňa

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A2).

Sphaerocarpaceae Heeg

5. Sphaerocarpos michelii Bellardi

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, tek talluslu.

Yayılışı: Türkiye (B6, C11).

Bryophyta Schimp.

Funariaceae Schwägr.

6. Physcomitrium eurystomum subsp. eurystomum Sendtn.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (B6).

Dicranellaceae M. Stech

7. Dicranella crispa (Hedw.) Schimp

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A5).

8. Dicranella rufescens (Dicks.) Schimp.

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4),

Fissidentaceae Schimb.

9. Fissidens arnoldii R. Ruthe

Ekolojisi: Bazifit, kuraklığa karşı tolerant, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (B9, C11).

10. Fissidens crassipes subsp. crassipes Wilson ex Bruch & Schimp.

Ekolojisi: Bazifit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, B6, C11 C13).

11. Fissidens curvatus Hornsch.

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, dağınık turf.

Yayılışı: Türkiye (A1).

12. Fissidens gymnandrus Büse

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (C14).

13. Fissidens incurvus Starke ex Röhl

Ekolojisi: Asidofit, kserofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, B6, C11, C14).

14. Fissidens celticus Paton

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, sciofit, dağınık turf.

Yayılışı: Türkiye.

Pottiaceae Schimp

15. Aloina aloides (Schultz) Kindb.

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, fotofit, dağınık turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, B6, C11).

16. Cinclidotus pachylomoides Bizot

Ekolojisi: Nötrofit, higrofit, fotofit, sucul uzanan.

Yayılışı: Türkiye (B8, B9).

17. Didymodon nicholsonii Culm.

Ekolojisi: Bazifit, kserofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A2, A3, A4, B8, B9).

18. Didymodon rigidulus Hedw.

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, fotofit, öbek.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, B8, C11, C13).

19. Pterygoneurum subsessile (Brid.) Jur.

Ekolojisi: Bazifit, kserofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A2, C13).

20. Syntrichia caninervis var. gypsophila (J.J.Arnrnan ex G.Roth) Ochyra

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (B10, C11).

21. Syntrichia subpapillosissima (Bizot & R.B. Pierrot ex W. Kramer) M.T. Gallego & I. Guerra

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, B8, C11).

22. Anoectangium aestivum (Hedw.) Mitt.

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, sciofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A4).

23. Gymnostomum aeruginosum var. aeruginosum Sm.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A4, B6, B8, B9, C11, C13, C15).

Seligeriaceae Schimp.

24. Seligeria recurvata (Hedw.) Bruch & Schimp.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, dağınık turf.

Yayılışı: Türkiye (A2, A4).

Grimmiaceae Arn.

25. Grimmia elongata Kaulf.

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, sciofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A2, A3, A4).

26. Grimmia. lisae De Not.

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A4, B6, C11, C13).

27. Grimmia meridionalis (Müll. Hall.) E. Maier

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, sciofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye.

28. Schistidium confertum (Funck) Bruch & Schimp.

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, fotofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, B7, B8, B9, C11, C13, C14).

29. Schistidium confusum H.H. Blom

Ekolojisi: Bazifit, kserofit, fotofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A1).

30. Schistidium sordidum I. Hagen

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (B10, C13).

Bartramiaceae Schwägr.

31. Philonotis capillaris Lindb.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B8, C11, C13).

Bryaceae Schwägr.

32. Bryum klinggraeffii Schimp.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A2, A5, C13).

33. Ptychostomum. elegans (Nees) D. Bell & Holyoak

Ekolojisi: Bazifit, mezofit, fotofit, öbek.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A3, A4, B6, C11).

34. Ptychostomum knowltonii (Barnes) J.R. Spence

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (B8).

35. Ptychostomum moravicum (Podp.) Ros & Mazimpaka

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A3, A4, A5, B6, B7, B10, C11, C13).

36. Ptychostomum rubens (Mitt.) Holyoak & N. Pedersen

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6).

37. Ptychostomum turbinatum (Hedw.) J.R. Spence

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, B7, B8, C11, C13).

38. Ptychostomum warneum (Röhl.) J.R. Spence

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A5, B10).

Mniaceae Schwägr.

39. Pohlia elongata var. greenii (Brid.) A.J.E.Sm.

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, B6).

40. Plagiomnium ellipticum (Brid.) T.J. Kop.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A3, A4, B9, C11).

41. Plagiomnium medium (Bruch & Schimp.) T.J. Kop.

Ekolojisi: Asidofit, higrofit, sciofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, C11).

Orthotrichaceae Arn.

42. Orthotrichum bistratosum (Schiffn.) Guerra

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, fotofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (B7, B8, B9, B10, C11, C13, C14).

43. Orthotrichum cupulatum var. riparium Huebener

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A2, B6, B7, B9).

44. Orthotrichum hispanicum F.Lara, Garilleti & Mazimpaka

Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, fotofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A4).

45. Orthotrichum stellatum Brid.

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, yastık.

Yayılışı: Türkiye (A4).

46. Zygodon catarinoi C. Garcia, F. Lara, Sergio & Sim-Sim

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, turf.

Yayılışı: Türkiye (B6, C11, C13).

Plagiotheciaceae M. Fleisch.

47. Plagiothecium laetum Schimp.

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, sciofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A2, A4).

Amblystegiaceae G. Roth

48. Palustriella commutata (Hedw.) Ochyra

Ekolojisi: Bazifit, higrofit, fotofit, saçak.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A3, A4, B6, B7, B8, B9, B10, C11, C13, C15).

49. Campyliadelphus chrysophyllus (Brid.) R. S. Chopra

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, fotofit, saçak.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, C11, C13).

50. Campylium bambergeri (Schimp.) Hedenäs, Schlesak & D. Quandt

Ekolojisi: Bazifit, higrofit, fotofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A2, A4).

51. Drepanium fastigiatum (Hampe) C.E.O. Jensen

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A4, B8).

52. Drepanocladus sordidus (Mull.Hal.) Hedenäs

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, sciofit, pürüzlü halı.

Yayılışı: Türkiye (A4).

Scorpidiaceae Ignatov & Ignatova

53. Scorpidium revolvens (Sw. ex anon.) Hedenas

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, saçak.

Yayılışı: Türkiye (A2, A4, A5).

Pseudoleskeellaceae Ignatov & Ignatova

54. Pseudoleskeella nervosa (Brid.) Nyholm

Ekolojisi: Bazifit, mezofit, fotofit, pürüzlü halı.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6).

Brachytheciaceae Schimb.

55. Brachytheciastrum trachypodium (Brid.) Ignatov & Huttunen

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, fotofit, pürüzlü halı.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, B8, B10, C13).

56. Brachythecium geheebii Milde

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, pürüzlü halı.

Yayılışı: Türkiye (A3, A4).

57. Brachythecium mildeanum (Schimp.) Schimp.

Ekolojisi: Subnötrofit, higrofit, fotofit, saçak.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A3, A4, C11).

58. Brachythecium tommasinii (Sendtn. ex Boulay) Ignatov &Huttunen

Ekolojisi: Bazifit, mezofit, sciofit, saçak.

Yayılışı: Türkiye (A2, A4).

59. Sciuro-hypnum populeum (Hedw.) Ignatov

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, fotofit, saçak.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A4, B6, B7, C11, C13).

Hypnaceae Schimp.

60. Hypnum andoi A.J.E. Sm.

Ekolojisi: Asidofit, mezofit, sciofit, düz halı.

Yayılışı: Türkiye (A2, A3, A4, B6, C11).

61. Hypnum revolutum var. revolutum (Mitt.) Lindb.

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, fotofit, pürüzlü halı.

Yayılışı: Türkiye (A2, A4, B10, C11, C13).

Pylaisiaceae Schimp.

62. Homomallium incurvatum (Schrad. ex Brid.) Loeske

Ekolojisi: Subnötrofit, mezofit, sciofit, pürüzlü halı.

Yayılışı: Türkiye (A2, A3, A4).

Neckeraceae Schimp

63. Alleniella complanata (Hedw.) S. Olsson, Enroth & D. Quandt

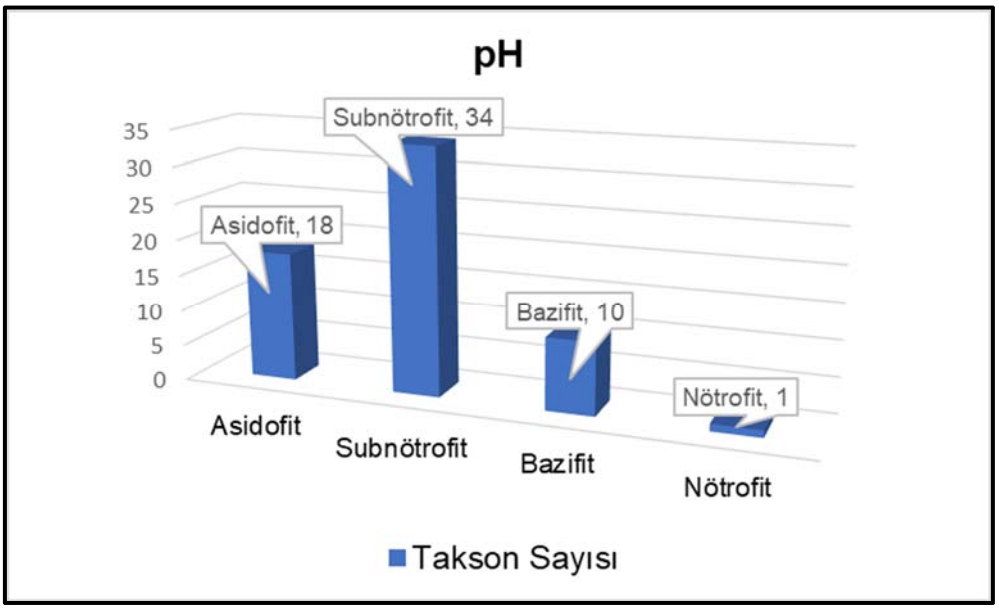
Ekolojisi: Subnötrofit, kserofit, sciofit, yelpaze.

Yayılışı: Türkiye (A1, A2, A3, A4, B6, C13).

4. Sonuçlar

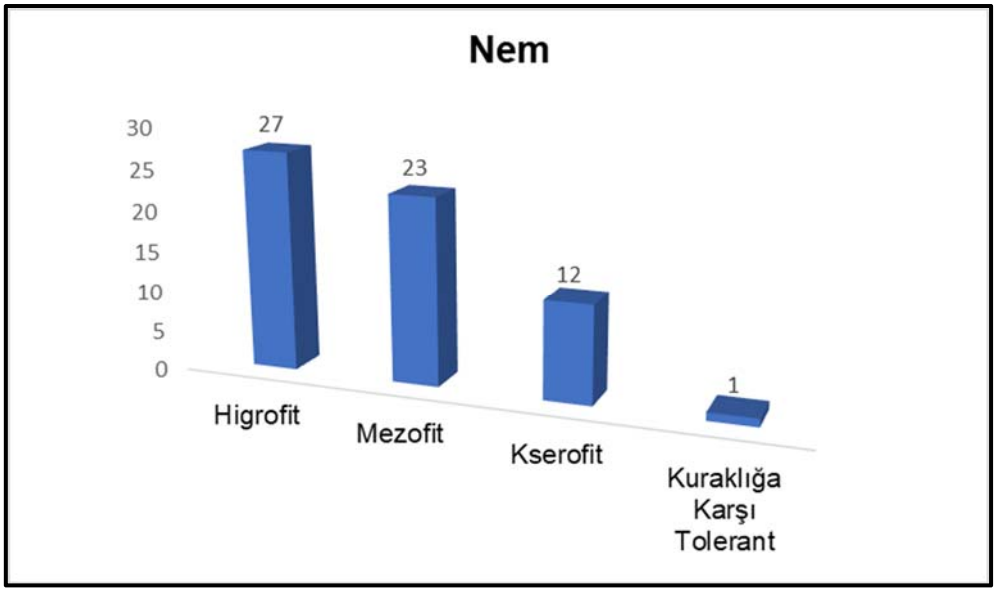
Taşeli Platosu ve Ermenek vadisinden toplanan briyofit örneklerinin teşhis çalışmaları sonucunda 63 taksonun C12 karesi için yeni kayıt olduğu saptanmıştır.

C12 karesi için yeni kayıt olarak belirlenmiş olan briyofitlerin yaşam ortamlarında tercih ettikleri pH durumlarına bakıldığında %53,97'sinin subnötrofit, %28,57'sinin asidofit, %15,87'sinin bazifit ve %1,59'unun da nötrofit habitatları tercih ettiği belirlenmiştir (Şekil 4).



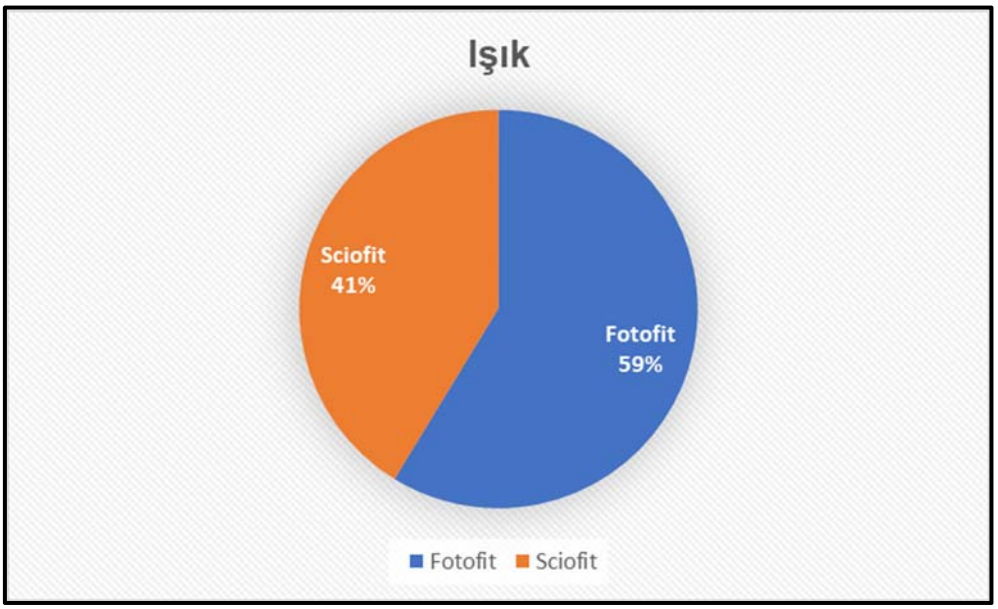
Şekil 3. Briyofitlerin pH istekleri.

Tespit edilen briyofitlerin yasadıkları ortamın nem durumlarına bakıldığında %42,86'sı higrofit, %36,51'i mezofit, %19,05'i kserofit ve %1,59'u kuraklığa karşı tolerant olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4).



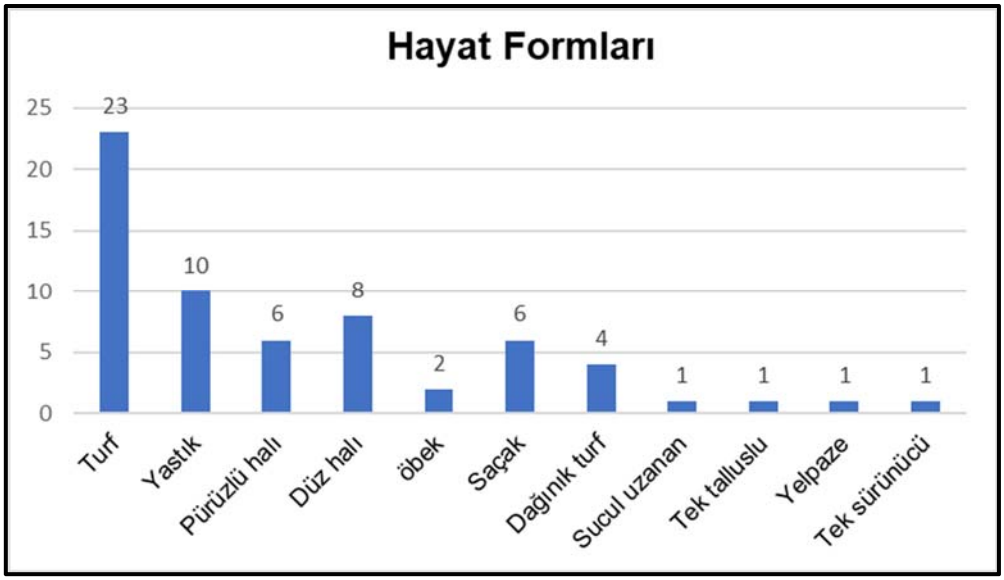
Şekil 4. Briyofitlerin yaşam ortamlarının nem durumları.

Tespit edilen briyofitlerin ışık istekleri değerlendirildiğinde 37 taksonun fotofit ve 26 taksonun da sciofit karakterli olduğu saptanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Briyofitlerin ışık istekleri.

Tespit edilen taksonların hayat formları analizine göre %36,51'inin turf, %15,87'sinin yastık ve %12,72'sinin de düz halı olmak üzere ilk üç sırayı oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Tespit edilen taksonların hayat formları.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafında 120Z046 nolu proje ile desteklenmiştir. Maddi desteği için TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Akman, Y., 2011. İklim ve Biyoiklim (Biyoiklim Metodları ve Türkiye İklimleri), Ankara: Palme Yayıncılık.
- Alataş, M., Kara, R., Ezer, T., Batan, N. ve Özdemir, T., 2016. Contribution to the epiphytic flora and vegetation of the Lakes District in the Burdur region (Turkey). Turkish Journal of Botany, 40, pp. 329-342.
- Batan, N. ve Özdemir, T., 2011. Mersin (C12), Trabzon ve Gümüşhane (A4)'den bazı karayosunu (Musci) kayıtları. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 12, pp. 104-109.
- Batan, N. ve Özdemir, T., 2016. The Bryophyte Flora of Burdur Province (Turkey). Arctoa, 25, pp. 160-170.
- Dierssen, K., 2001. Distribution, ecological amplitude and phytosociological characterization of European bryophytes. Stuttgart: Bryophytorum Bibliotheca, Band 56.
- Dizdar M.Y., 2003. Türkiye'nin Toprak Kaynakları. Ankara: TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Teknik Yayınlar Dizisi No: 2.
- Erdağ, A. ve Kürschner H., 2017. Türkiye Bitkileri Listesi (Karayosunları). İstanbul: Ali Nihat Gökyiğit Vakfı yayını.
- Ezer, T., 2017. Epiphytic Bryophyte Communities and Succession on Platanus orientalis trees in Kadıncık Valley (Mersin/Turkey). Pak. J. Bot., 49(2), pp. 623-630.
- Henderson, D.M. 1961. Contributions to the bryophyte flora of Turkey IV. Notes Royal Botanical Garden. 23, pp. 263-178.
- Hill, MO., Preston, CD., Bosanquet, SDS., Roy, D.B., 2007. Bryoatt, attributes of British and Irish mosses, liverworts and hornworts with information on native status, size, lifeform, life history, geography and habitat. Norwich: NERC Copyright, ISBN 978-1-85531-236-4.
- Hodgetts, N. G., Söderström, L., Blockeel, T. L., Caspari, S., Ignatov, M. S., Konstantinova, N. A., Lockhart, N., Papp, B., Schröck, C., Sim-Sim, M., Bell, D., Bell, N. E., Blom, H. H., Bruggeman-Nannenga, M. A., Brugués, M., Enroth, J., Flatberg, K. I., Garilleti, R., Hedenäs, L., Holyoak, D. T., Hugonnot, V., Kariyawasam, I., Köckinger, H., Kučera, J., Lara, F. ve Porley R. D., 2020. An annotated checklist of bryophytes of Europe, Macaronesia and Cyprus. Journal of Bryology, 42(1), pp. 1-116.
- Kırmacı, M., Özçelik, H., 2010. Köprülü Kanyon Milli Parkı (Antalya) Karayosunu Florasına Katkılar. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, A(2), pp. 59-73.
- Kürschner, H. ve Frey, W., 2020. Liverworts, Mosses and Hornworts of Southwest Asia (Marchantiophyta, Bryophyta, Anthocerotophyta) Second Enlarged and Revised Edition. Stutgard: J. Cramer in Borntraeger Science Publishers.
- Özçelik, A D., Uyar, G. ve Ören, M., 2016. Bryophyte flora of Gevne and Dim Çayı Valleys (Antalya-Konya/Turkey). Biological Diversity and Conservation, 9, pp. 25-34.
- Özenoğlu-Kiremit, H., Sukatar, A. ve Gökler, İ., 2007. Antalya İli Boynuzsu Otlar ve Ciğerotları Florası Üzerinde Çalışmalar. Turkish Journal of Botany, 31, pp. 529-537

- Özenoğlu-Kiremit, H. ve Keçeli, T., 2009. An Annotated Check-list of the Hepaticae and Anthocerotae of Turkey, Cryptogamie, Bryologie, 30(3), pp. 343-356.
- Ros, R.M., Mazimpaka, V., Abou-Salama, U., Aleffi, M., Blockeel, T.L., Brugués, M., Cros, R.M., Dia, M.G., Dirkse, G.M., Draper, I., El-Saadawi, W., Erdağ, A., Ganeva, A., Gabriel, R., González-Mancebo, J.M., Granger, C., Herrnstadt, I., Hugonnot, V., Khalil, K., Kürschner, H., Losada-Lima, A., Luís, L., Mifsud, S., Privitera, M., Puglisi, M., Sabovljević, M., Sérgio, C., Shabbara, H.M., Sim-Sim, M., Sotiaux, A., Tacchi, R., Vanderpoorten, A. ve Werner, O., 2013. Mosses of the Mediterranean, an annotated checklist, Cryptogamie Bryologie, 34(2), pp. 99-283.
- Söderström, L., Hagborg, A., Von Konrat, M., Bartholomew-Began, S., Bell, D., Briscoe, L., Brown, E., Cargill, D.C., Costa, D.P., Crandall-Stotler, B.J., Cooper, E.D., Dauphin, G., Engel, J.J., Feldberg, K., Glenny, D., Gradstein, S.R., He, X., Heinrichs, J., Hentschel, J., Ilkiu-Borges, A.L., Katagiri, T., Konstantinova, N.A., Larraín, J., Long, D.G., Nebel, M., Pócs, T., Felisa Puche, F., Reiner-Drehwald, E., Renner, M.A.M., Sass-Gyarmati, A., Schäfer-Verwimp, A., Moragues, J.G.S., Stotler, R.E., Sukkharak, P., Thiers, B.M., Uribe, J,. Váňa, J., Villarreal, J.C., Wigginton, M., Zhang, L. ve Zhu, R.L., 2016. World checklist of hornworts and liverworts, PhytoKeys, 59, pp. 1-828.
- Sümbül, H. ve Erik, S., 1988a. Taseli Platosu Florası I, Doğa Türk Bot. Derg., 12(2), pp. 175-205.
- Sümbül, H. ve Erik, S., 1988b. Taseli Platosu Florası II, Doğa Türk Bot. Derg., 12(3), pp. 254-322.
- Sümbül, H. ve Erik, S., 1990a. Taseli Platosu Florası III, Hacettepe Fen ve Müh. Bil. Derg., 2, pp.1-38.
- Sümbül, H. ve Erik, S., 1990b. Taseli Platosu Florası IV, Hacettepe Fen ve Müh. Bil. Derg., 2, pp. 61-120.
- Ursavaş, S. ve Çetin, B., 2013. Contribution to the Moss Flora of Kızıldağ (Isparta) National Park in Turkey. Current Progress in Biological Research. In Tech Open Press.
- Ursavaş, S. ve Keçeli, T., 2020. Kovada Gölü Milli Parkı (Isparta) Briyofit Florası. Anatolian Bryology, 6(1), pp. 41-54.

Bitki Biyoçeşitliliğinin Ex-Situ Korunmasında Biyoteknolojik Yaklaşımlar

Hüseyin Türker, Bengü Türkyılmaz Ünal
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoteknoloji Bölümü
huseyinturker@ohu.edu.tr

Özet: Biyoçeşitliliğin sürekli azalması insanlığın devamlılığı için giderek artan bir tehdit oluşturmaktadır. Tüm dünya bitki biyoçeşitliliğinin üçte biri çeşitli nedenlerle tehdit altındadır. Biyoçeşitliliğin korunması küresel bir endişe oluşturduğu için dünya genelinde bitki çeşitliliğini anlamak ve sürdürülebilir şekilde korumak amacıyla çeşitli stratejilerin uygulanabilirliğine karar verilmiştir. İn situ ve ex-situ koruma yöntemleri bitki biyoçeşitliliğinin korunmasında eşit öneme sahip koruma teknikleridir. Biyoteknolojinin bitki biyoçeşitliliği üzerinde olumsuz etkilere sahip olduğuna ilişkin çeşitli düşünceler mevcut olmasına rağmen aslında biyoteknoloji bitki biyoçeşitliliğini iyileştirmek için yeni araçlar sunmaktadır. Ex-situ koruma yöntemlerinden olan in-vitro mikroçoğaltım tekniği, tek bir eksplant kaynağı kullanarak ve bitki materyali stoğunu koruyarak Uluslararası Doğayı Koruma Birliği (IUCN) kategorisindeki her bitki (endemik, kritik tehdit altındaki ve nesli tükenmekte olan bitkiler dahil) türünün hızlı ve güvenilir bir şekilde çoğaltılmasında ve korunmasında oldukça etkilidir. Bu derlemede bitki biyoçeşitliliğinin korunmasında kullanılan ex-situ koruma yöntemleri ve ilgili sürece entegre olabilecek biyoteknolojik yöntemlerden olan in-vitro koruma tekniği ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalar irdelenecektir.
Anahtar Kelimeler: Biyoteknoloji, Bitki doku kültürü, Koruma, İn-vitro propogasyon, Endemik.

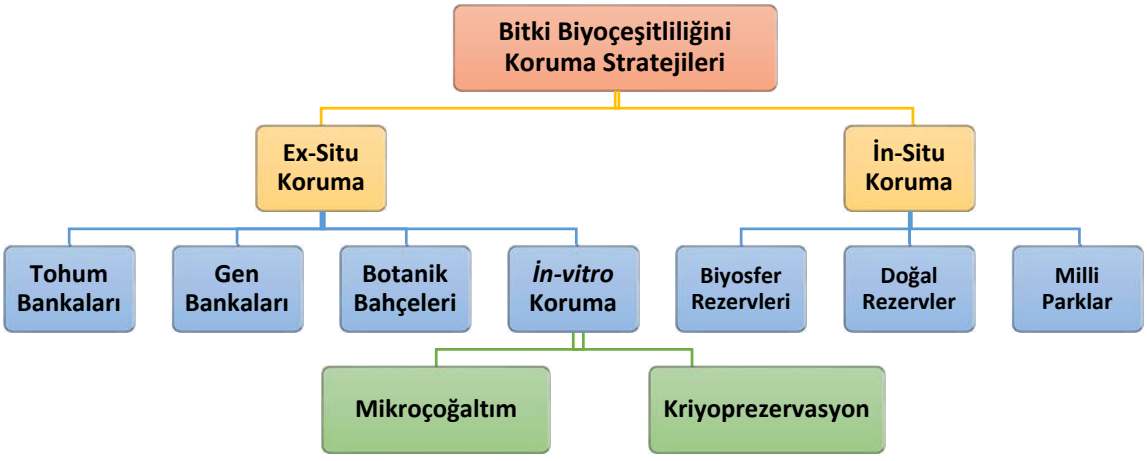
1. Giriş

Bitkiler güneş enerjisini kullanarak kimyasal bağ enerjisi oluşturma (fotosentez), karbondioksit absorpsiyonu, toprak verimliliği, su ve hava kirliliğinin önlenmesi gibi çeşitli ekolojik süreçlerin temelini oluşturmaktadır (Mounce et al., 2017). İnsan yaşamının sürdürülmesinde elzem olan gıda, ilaç vb. ürünlerin elde edilmesinde de oldukça önemlidir. Doğanın ve canlılığın sürdürülebilirliği açısından oldukça önemli olmalarına rağmen bitki biyoçeşitliğinin risk altında olduğu ve her yıl tehdit altındaki türlerin sayısının önemli ölçüde arttığı ifade edilmiştir (Bélanger and Pilling, 2019). Bitki biyoçeşitliliğinin yok olma ile yüz yüze gelmesi büyük oranda antropojenik kaynaklı olmakla birlikte habitat tahribatı, istilacı türler, kaynakların aşırı kullanımı ve iklim değişikliği de nedenler arasında yer almaktadır. Yok olma tehdidi altındaki türlerin genellikle endemik oldukları belirtilmiştir (Coelho et al., 2020). Endemik tür doğal olarak ortaya çıkan ve dünyada belirli bir coğrafi bölgeye veya alana yüksek oranda adaptasyon sağlamış tür olarak tanımlanmaktadır (Işık, 2011). Endemik tür(ler) yaşamlarını sürdürdükleri coğrafi alanın büyüklüğüne bağlı olarak farklı isimlerle adlandırabilmektedir. Lokal endemik (küçük bir alan ile sınırlı, lokal coğrafik alan), ulusal endemik (sadece belirli bir ülkenin sınırları içerisinde bulunan), bölgesel endemik (belirli bir coğrafi bölgede bulunan) ve kıtasal endemik (belirli bir kıtada bulunan) bunlar arasındadır (Işık, 2011). Endemik türler sınırlı yayılım alanı, küçük ve/veya azalan popülasyon yapısı, insanlar tarafından aşırı toplama, kısa üreme kapasitesi veya tohumların çok fazla dormant yapıya sahip olması, özel habitat koşulları ve yaşamları için istikrarlı/sabit ortamların gerekliliği gibi özel nedenlerden dolayı dikkatle izlenmeli, yönetilmeli ve bunların korunması öncelikli olarak kabul

edilmelidir. (Foggi et al., 2015). Türlerin dünyadaki korunma durumu ile ilgili bilgi veren en önemli kaynaklardan biri Uluslararası Doğa Koruma Birliği (IUCN) tarafından yayımlanan Tehdit Altındaki Türlerin Kırmızı Listesi verileridir. IUCN'nin son verilerine göre 21.726 adet tehdit altındaki bitki türü bulunmaktadır. 422.683 tanımlanan türden şimdiye kadar değerlendirilen tür sayısı 54.127'dir (IUCN, 2021). Birçok bitki türü (%75'ten fazla) dünya üzerinde 35 adet Küresel Biyoçeşitlilik Sıcak Noktasına endemiktir. İlgili bölgelerde yapılan ve/veya yapılmakta olan koruma çalışmalarının tür kaybının azaltılmasına katkı sağladığı ifade edilmiştir (Marchese, 2015).

2. Bitki biyoçeşitliliğini koruma stratejileri

Bitki biyolojik çeşitliliğinin ve genetik kaynaklarının korunması in-situ ve ex-situ koruma yöntemleri ile sağlanabilmektedir. Kadam and Pawar (2020) in-situ korumayı ekosistemlerin ve biyolojik çeşitliliğin doğal habitatlarında korunması olarak ifade etmişlerdir. İn situ koruma endemik türler de dahil olmak üzere biyolojik çeşitliliğin genetik ve coğrafi merkezlerini koruma altına aldığı için en uygun koruma yöntemleri arasında yer almaktadır (Engelmann, 2011). Milli parklar, biyosfer rezervleri ve doğal rezervler in-situ koruma alanları olarak bilinmektedir (Şekil 1). Küresel iklim değişikliği/küresel ısınma, habitatlardaki antropojenik kaynaklı meydana gelen yıkımlar ve ekosistem yapısındaki değişikler in-situ korumaya ek ve/veya tamamlayıcı koruma stratejilerinin uygulanmasını kaçınılmaz kılmaktadır.



Şekil 1. Bitki biyoçeşitliliğinin korunmasında uygulanan koruma stratejileri

Ex-situ koruma endemik ve/veya tehlike altındaki bitki türlerinin doğal habitatları dışında kontrollü çevre koşullarında korunmasıdır. Botanik bahçeleri, tohum bankaları, gen bankaları ve bitki doku kültürü laboratuvarlarında mikroçoğaltım ile sürekli

kültürlerin oluşturulup kriyoprezervasyon işleminin gerçekleştirilmesi önemli ex-situ koruma yöntemleri olarak bilinmektedir.

3. Ex-situ koruma yöntemleri

Ex-situ yöntemler bitki biyoçeşitliliğinin korunmasına yardımcı olmak için bir koruma stratejisi olarak önerilmektedir. Dünyanın çeşitli yerlerinde nesli tehlike altındaki bitki türleri için ex-situ korumanın uygulandığı çeşitli yöntem(ler) bulunmaktadır.

3.1 Botanik bahçeleri

Botanik bahçelerinin bitki biyolojik çeşitliliğinin ex-situ korunmasında ve entegre koruma sistemlerinin oluşturulmasıyla türlerin neslinin tükenmesini önlemede önemli bir role sahip olduğu ifade edilmiştir (Jackson and Kennedy, 2009). Bitki biyoçeşitliliğini korumak için botanik bahçelerinin oldukça önemli olduğunu kabul eden Botanik Bahçeleri Koruma Stratejisi 1989'da yayınlanmış olup 1990-2000 yılları arasında botanik bahçelerinin korumadaki rolünü geliştirilmesine katkı sağlamıştır (Heywood, 2011). 1998 yılında 100'den fazla ülkede 800 botanik bahçesinden oluşan Uluslararası Botanik Bahçelerinin Korunması (BGCI) konsorsiyumu Biyolojik Çeşitlilik Sözleşmesini de dikkate alarak bitki türlerinin korunmasında katkı sağlamıştır (Mounce et al., 2017).

3.2. Tohum bankaları

Ex-situ koruma yöntemlerinden olan tohum bankaları tohum canlılığını uzatmak için kontrollü bir ortamda muhafaza edilerek tehlike altındaki bitki tohumlarının güvenli bir şekilde korunmasına ve böylelikle bitkilerin gelecekte kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Dau et al., 2018). Tohum bankaları endemik ve tehlike altındaki bitki tohumlarının genetik saflığını ve canlılığını korumada oldukça önemlidir (Agera and Dau, 2012).

3.3 Gen bankaları

Gen bankaları tohumların ex-situ korunmasına yardımcı olmakla birlikte in-vitro kültür tekniklerini kullanarak bitki genetik kaynaklarının uzun süreli korunmasına aracılık etmektedir (Kasagana and Karumuri, 2011). Dünyanın çeşitli yerlerinde bitki biyoçeşitliliğinin genetik kaynaklarını korumak amaçlı gen bankaları bulunmaktadır (Kasagana and Karumuri, 2011). Ayrıca nesli tehlike altındaki bitki türlerinin in-situ koruma çalışmalarında ek veya tamamlayıcı yöntemler olarak da kullanılabilir.

3.4 İn-vitro koruma

İn-vitro koruma programı temel olarak mikroçoğaltım ve kriyoprezervasyon protokollerinin oluşturulmasını içeren biyoteknolojik yaklaşımdır (Sharma et al., 2020). Son otuz yılda bitki biyoteknologları tarafından birçok endemik ve/veya nesli tükenmekte olan bitkilerin sürdürülebilir kullanımı ve korunması amacıyla in-vitro yöntemler kullanılmıştır (Sharma et al., 2020). İn-vitro korumanın temel avantajı başlangıç materyali olarak minimum bir eksplant kaynağından kısa bir süre içinde çok sayıda fideler üretilebilmesidir.

3.4.1 Mikroçoğaltım

Mikroçoğaltım tekniği biyoteknolojik bir yöntem olup in vitro ortamda ve aseptik koşullar altında hücrelerin, dokuların, organların ve bunların bileşenlerinin doku kültürü tekniklerini kullanarak kültüre alınması işlemidir. Mikroçoğaltım tekniği ile endemik bitki türleri iki farklı şekilde korunabilmektedir. Bunlar: (1) Tohumları çok yüksek seviyede dormant olan bitki türlerinde dormansinin biyoteknolojik teknikler ile kırılarak mikroçoğaltım yapılması (2) Lokal endemik ve/veya IUCN listelerinden biri olan kritik seviyede tehlike altındaki bitki türlerinde nodal segment veya yaprak yapılarının eksplant kaynağı olarak kullanılıp kısa sürede çok sayıda bitki elde edilerek mikroçoğaltım yapılması olarak sıralanabilir. Yirmi birinci yüzyılın başlarından itibaren mikroçoğaltım tekniği bir ex-situ koruma yöntemi olarak giderek artan bir ilgi alanı oluşturmaktadır (Akın et al., 2014, Ayan and Cirak, 2006, Bernardi et al., 2007, Işıkalan et al., 2020, Yüzbaşıoğlu et al., 2012). İlgili yöntem ile basit, hızlı ve etkili bir mikroçoğaltım protokollerinin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 2. Başarılı bir mikroçoğaltım gerçekleştirilmiş endemik Hypericum sp.

3.4.2 Kriyoprezervasyon

İn vitro teknikler çok sayıda bitki türünün sürdürülebilir korunmasında etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Engelmann and Dussert, 2013). Bitki biyoçeşitliliğinin uzun süreli korunması için çok düşük sıcaklıkta genellikle sıvı azot içerisinde (−196°C) muhafaza

etme kriyoprezervasyon yöntemi olarak bilinmektedir. Bu sıcaklık (−196°C) tüm hücresel bölünmelerin ve metabolik süreçlerin durdurulmasını sağlamaktadır. Kriyoprezervasyon yöntemi ile ilgilenilen bitki materyaline hiçbir değişiklik ve/veya modifikasyon yapılmadan uzun süreler boyunca muhafaza edilebilmektedir. Engelmann and Dussert (2013) kriyoprezervasyon tekniğini endemik ve/veya nesli tehlike altındaki bitki türlerinin (germplazmasının) güvenli ve uygun maliyetli olarak uzun süreli korunması için şu anda mevcut olan tek teknik olarak ifade etmişlerdir. Bitki biyoçeşitliliğinin korunmasında mikroçoğaltım ile sürekli kültürlerin oluşturulmasına ek ve/veya tamamlayıcı olarak kriyoprezervasyon yöntemi de tercih edilmektedir (Coste et al., 2012, Halmagyi et al., 2020, Salama et al., 2018). Bu yöntemin hücre süspansiyonları, kallus, sürgün uçları, somatik ve zigotik embriyolar gibi farklı dokulara başarıyla uygulandığı bildirilmiştir (Coste et al., 2012, Streczynski et al., 2019).

Günümüzde biyoteknolojik yöntemlerin kolay uygulanabilir olmasıyla in-vitro koruma çalışmalarında bitki doku kültürü teknikleri daha çok tercih edilmektedir (Ayan and Cirak, 2006, Sevindik et al., 2017). Günümüzde bitki biyoteknologları endemik ve/veya nesli tehlike altındaki bitki türlerinin ex-situ korunması için in-vitro koruma protokolleri geliştirmeye devam etmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 İn-vitro ex-situ koruma çalışması yapılan endemik ve/veya nesli tehlike altındaki bitki türleri

İn-vitro Koruma Çalışması Yapılan Tür	Türün Yayılış Alanı	Türün Endemizm Durumu	Çalışmada Kullanılan Eksplant	Referans
Ajuga vestita Boiss	Türkiye	Nadir Endemik	Tohum	(Akbas et al., 2019)
Ajuga xylorrhiza Kit	Güneydoğu (Türkiye)	Kritik Tehlike Altında (CR)	Tohum	(Işıkalan et al., 2020)
Astragalus cariensis	Türkiye	Endemik	Tohu, Yaprak, Petiol	(Erişen et al., 2011)
Astragalus trojanus Stev	Türkiye	Endemik	Nodal Segment	(Atalay et al., 2017)
Brachystelma glabrum Hook.f.	Doğu Ghats (Hindistan)	Endemik	Nodal Segment	(Lakshmi et al., 2017)
Calophyllum apetalum Willd.	Batı Ghats (Hindistan)	Endemik	Nodal Segment	(Nair and Seeni, 2003)
Centaurea arifolia Boiss. Taxa	Türkiye	Endemik	Tohum	(Yüzbaşıoğlu et al., 2012)
Dianthus giganteus subsp. banaticus (Heuff.) Tutin	Güneybatı Karpatlar (Romanya)	Endemik	Nodal Segment	(Jarda et al., 2010)
Eryngium viviparum Gay	Güneybatı Avrupa	Endemik	Tohum	(Ayuso et al., 2019)

Erodium sibthorpianum subsp. sibthorpianum	Türkiye	Endemik	Yaprak ve Sürgün Uçları	(Akın et al., 2014)
Hladnikia pastinacifolia Rchb	Slovenya	Endemik	Fide ve Sürgün	(Ambrožič-Dolinšek et al., 2016)
Hypericum richeri ssp. transsilvanicum, H. umbellatum	Romanya	Endemik	Nodal Segment	(Coste et al., 2012)
Hypericum heterophyllum	Türkiye	Endemik	Tohum	(Ayan and Cirak, 2006)
Hypericum aviculariifolium, H. pruinatum	Türkiye	Endemik	Tohum	(Çırak et al., 2020)
Hypericum patulum Thunb	Himalaya Dağları (Hindistan, Nepal)	Endemik	Sürgün Uçları	(Baruah et al., 2001)
Hypericum polyanthemum Klotzsch ex Reichardt	Brezilya	Endemik	Sürgün Uçları	(Bernardi et al., 2007)
Lomelosia minoana subsp. minoana	Yunanistan	Lokal Endemik	Tohum	(Grigoriadou et al., 2021)
Magnolia dealbata Zucc.	Meksika	Endemik	Zigotik Embriyolar	(Mata-Rosas et al., 2006)
Muscari mirum	Türkiye	Endemik	Yaprak	(Nasircilar et al., 2011)
Plantago almogravensis Franco	Portekiz	Endemik	Sürgünler	(Gonçalves et al., 2009)
Plantago algarbiensis Samp.	Portekiz	Endemik	Sürgünler	(Gonçalves et al., 2009)
Scutellaria hirta	Yunanistan	Lokal endemik	Tohum	(Grigoriadou et al., 2021)
Salvia valentina Vahl	İspanya	Endemik	Sürgün Uçları ve Nodal Segmentler	(Cuenca and Amo-Marco, 2000)
Salvia blancoana Webb & Heldr subsp. mariolensis Figuerola	İspanya	Endemik	Sürgün Uçları ve Nodal Segmentler	(Cuenca and Amo-Marco, 2000)

Thymus lotocephalus G. López & R. Morales	Portekiz	Endemik	Sürgün Uçları	(Coelho et al., 2012)

4. Sonuç

Bitki biyoçeşitliliğinin sürekli azalması ve/veya yok olması insanlığın ve ekosistemin devamlılığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Tüm dünyada bitki çeşitliliğinin korunması için çeşitli stratejiler uygulanmış olsa da biyolojik çeşitliliğin korunmasında hem ex-situ hem de in-situ yöntemler oldukça önemlidir (Olomola et al., 2019). Klasik koruma yöntemlerinde karşılaşılan bazı önemli sorunların (koruma için geniş alana ihtiyaç duyulması, bazı türlerin aşırı dormant yapıda tohumlarının olması vb.) in-vitro teknikler kullanılarak aşılabildiği ifade edilmiştir (Bürün, 2021). Bitki biyoçeşitliliğinin başarılı ve sürdürülebilir olarak korunması çalışmaları için farklı biyoteknoloji uygulamaları ve protokolleri geliştirilip ilgili koruma yöntemlerine entegre edilmelidir.

Kaynaklar

- AGERA, S. & DAU, J. 2012. Seed processing, seed banks and seed conservation: A review. Nigeria Journal of Education, Health and Technology Research (NJEHETR), 3, 8-18.
- AKBAS, F., ORCAN, P., KURU, I. S., ISIKALAN, C. & NAMLI, S. 2019. Optimization of germination protocol for rare endemic Ajuga vestita Boiss. under in vitro conditions. Bangladesh Journal of Botany, 48, 649-653.
- AKıN, B., KOCAÇALıŞKAN, İ. & GÜLERYÜZ, G. 2014. Micropropagation of Erodium sibthorpianum subsp. sibthorpianum, an endemic threatened species of Uludağ Mountain (Bursa-Turkey). Turkish Journal of Botany, 38, 148-155.
- AMBROŽIČ-DOLINŠEK, J., CIRINGER, T. & KALIGARIČ, M. 2016. Micropropagation of the narrow endemic Hladnikia pastinacifolia (Apiaceae). Acta Botanica Croatica, 75, 244-252.
- ATALAY, E., ERKOYUNCU, M. T., ERİŞEN, S. & YORGANCILAR, M. 2017. Endemik Astragalus trojanus Stev'in Nodal Kültür ile Mikroçoğaltımı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 27, 268-275.
- AYAN, A. K. & CIRAK, C. 2006. In vitro multiplication of Hypericum heterophyllum, an endemic Turkish species. American Journal of Plant Pathology, 1, 76-81.
- AYUSO, M., GARCÍA-PÉREZ, P., RAMIL-REGO, P., GALLEGO, P. P. & BARREAL, M. E. 2019. In vitro culture of the endangered plant Eryngium viviparum as dual strategy for its ex situ conservation and source of bioactive compounds. Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC), 138, 427-435.
- BARUAH, A., SARMA, D., SAUD, J. & SINGH, R. 2001. In vitro regeneration of Hypericum patulum Thunb.-A medicinal plant. Indian Journal of Experimental Biology (IJEB), 39.

- BÉLANGER, J. & PILLING, D. 2019. The state of the world's biodiversity for food and agriculture, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- BERNARDI, A. P. M., MAURMANN, N., RECH, S. B. & VON POSER, G. 2007. Benzopyrans in Hypericum polyanthemum Klotzsch ex Reichardt cultured in vitro. Acta Physiologiae Plantarum, 29, 165-170.
- BÜRÜN, B. 2021. Bitki biyoçeşitliliğinin korunmasinda biyoteknolojinin kullanımı ve Türkiye'dek çalışmalar. Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi-C Yaşam Bilimleri Ve Biyoteknoloji, 10, 1-16.
- COELHO, N., GONÇALVES, S., GONZÁLEZ-BENITO, M. E. & ROMANO, A. 2012. Establishment of an in vitro propagation protocol for Thymus lotocephalus, a rare aromatic species of the Algarve (Portugal). Plant Growth Regulation, 66, 69-74.
- COELHO, N., GONÇALVES, S. & ROMANO, A. 2020. Endemic plant species conservation: Biotechnological approaches. Plants, 9, 345.
- COSTE, A., HALMAGYI, A., BUTIUC-KEUL, A. L., DELIU, C., COLDEA, G. & HURDU, B. 2012. In vitro propagation and cryopreservation of Romanian endemic and rare Hypericum species. Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC), 110, 213-226.
- CUENCA, S. & AMO-MARCO, J. 2000. In vitro propagation of two spanish endemic species of Salvia throught bud proliferation. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 36, 225-229.
- ÇıRAK, C., RADUŠIENĖ, J., KURTARC, E., MARKSA, M. & IVANAUSKAS, L. 2020. In vitro plant regeneration and jasmonic acid induced bioactive chemical accumulations in two Hypericum species from Turkey. South African Journal of Botany, 128, 312-318.
- DAU, J., DONALD-AMAESHI, U. & CHUKWU, O. 2018. Seed banks as conservation tool for endangered wild plant species in ecozones of Nigeria. Journal of Research in Forestry, Wildlife and Environment, 10, 69-78.
- ENGELMANN, F. 2011. Use of biotechnologies for the conservation of plant biodiversity. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 47, 5-16.
- ENGELMANN, F. & DUSSERT, S. 2013. Cryopreservation In: NORMAH, M. N., CHIN, H. F. & REED, B. M. (eds.) Conservation of Tropical Plant Species. New York: Springer.
- ERIŞEN, S., ATALAY, E. & YORGANCILAR, M. 2011. The effect of thidiazuron on the in vitro shoot development of endemic Astragalus cariensis in Turkey. Turkish Journal of Botany, 35, 521-526.
- FOGGI, B., VICIANI, D., BALDINI, R. M., CARTA, A. & GUIDI, T. 2015. Conservation assessment of the endemic plants of the Tuscan Archipelago, Italy. Oryx, 49, 118-126.
- GONÇALVES, S., MARTINS, N. & ROMANO, A. 2009. Micropropagation and conservation of endangered species Plantago algarbiensis and P. almogravensis. Biologia Plantarum, 53, 774.

- GRIGORIADOU, K., KRIGAS, N., SARROPOULOU, V., MALOUPA, E. & TSOKTOURIDIS, G. 2021. Propagation and ex-situ conservation of Lomelosia minoana subsp. minoana and Scutellaria hirta-two ornamental and medicinal Cretan endemics (Greece). Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca, 49, 12168-12168.
- HALMAGYI, A., COSTE, A., JARDA, L., BUTIUC-KEUL, A., HOLOBIUC, I. & CRISTEA, V. 2020. A safeguard measure of endemic and endangered plant species: cryostorage of Dianthus taxa. Biodiversity and Conservation, 29, 3445-3460.
- HEYWOOD, V. H. 2011. The role of botanic gardens as resource and introduction centres in the face of global change. Biodiversity and Conservation, 20, 221-239.
- IŞıK, K. 2011. Rare and endemic species: why are they prone to extinction? Turkish Journal of Botany, 35, 411-417.
- IŞıKALAN, Ç., ORCAN, P., AKBAŞ, F., NAMLı, S., KURU, İ. S. & BULUŞ, Ş. 2020. Effect of Cytokinins on In Vitro Propagation of Ajuga xylorrhiza Kit Tan (Critically Endangered), Endemic to Turkey. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 1-4.
- IUCN 2021. The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2021-1. Available online: http://www.iucnredlist.org (Accessed 20 April 2021).
- JACKSON, P. W. & KENNEDY, K. 2009. The global strategy for plant conservation: a challenge and opportunity for the international community. Trends in Plant Science, 14, 578-580.
- JARDA, L., CRISTEA, V., HALMAGYI, A. & PLADA, M. In vitro culture initiation and cryopreservation of endemic taxa Dianthus giganteus ssp. banaticus. XXVIII International Horticultural Congress on Science and Horticulture for People (IHC2010): III International Symposium on 918, 2010. 153-159.
- KADAM, S. T. & PAWAR, A. D. 2020. Conservation of Medicinal Plants: A Review.
- KASAGANA, V. N. & KARUMURI, S. S. 2011. Conservation of medicinal plants (past, present & future trends). Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 3, 1378.
- LAKSHMI, S. R., PARTHIBHAN, S., SHERIF, N. A., KUMAR, T. S. & RAO, M. 2017. Micropropagation, in vitro flowering, and tuberization in Brachystelma glabrum Hook. f., an endemic species. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 53, 64-72.
- MARCHESE, C. 2015. Biodiversity hotspots: A shortcut for a more complicated concept. Global Ecology and Conservation, 3, 297-309.
- MATA-ROSAS, M. N., JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, A. N. & CHÁVEZ-AVILA, V. M. 2006. Somatic embryogenesis and organogenesis in Magnolia dealbata Zucc.(Magnoliaceae), an endangered, endemic Mexican species. HortScience, 41, 1325-1329.

- MOUNCE, R., SMITH, P. & BROCKINGTON, S. 2017. Ex situ conservation of plant diversity in the world's botanic gardens. Nature Plants, 3, 795-802.
- NAIR, L. G. & SEENI, S. 2003. In vitro multiplication of Calophyllum apetalum (Clusiaceae), an endemic medicinal tree of the Western Ghats. Plant Cell, Tissue and Organ Culture, 75, 169-174.
- NASIRCILAR, A. G., MIRICI, S., KARAGÜZEL, Ü. Ö., EREN, Ö. & BAKTIR, I. 2011. In vitro propagation of endemic and endangered Muscari mirum from different explant types. Turkish Journal of Botany, 35, 37-43.
- OLOMOLA, D., AGUDA, S., OLORODE, E., OYEDIRAN, R. & ADEKUNLE, E. 2019. The application of biotechnology in biodiversity conservation. International Journal of Advanced Academic Research, 5, 55-63.
- SALAMA, A., POPOVA, E., JONES, M. P., SHUKLA, M. R., FISK, N. S. & SAXENA, P. K. 2018. Cryopreservation of the critically endangered golden paintbrush (Castilleja levisecta Greenm.): from nature to cryobank to nature. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 54, 69-78.
- SEVINDIK, B., TUTUNCU, M., IZGU, T., TAGIPUR, E. M., CURUK, P., YILMAZ, O., KAYNAK, G. & MENDI, Y. Y. 2017. Micropropagation of Erodium olympicum Endemic to Turkey. American Journal of Plant Biology, 2, 24-27.
- SHARMA, N., PANDEY, R. & GOWTHAMI, R. 2020. In Vitro Conservation and Cryopreservation of Threatened Medicinal Plants of India. Conservation and Utilization of Threatened Medicinal Plants. Springer.
- STRECZYNSKI, R., CLARK, H., WHELEHAN, L. M., ANG, S.-T., HARDSTAFF, L. K., FUNNEKOTTER, B., BUNN, E., OFFORD, C. A., SOMMERVILLE, K. D. & MANCERA, R. L. 2019. Current issues in plant cryopreservation and importance for ex situ conservation of threatened Australian native species. Australian Journal of Botany, 67, 1-15.
- YÜZBAŞıOĞLU, E., DALYAN, E., MEHMET, B. & GÜL, Ö. 2012. In vitro propagation of endemic plant Centaurea arifolia Boiss. Taxa. European Journal of Biology, 71, 121-127.

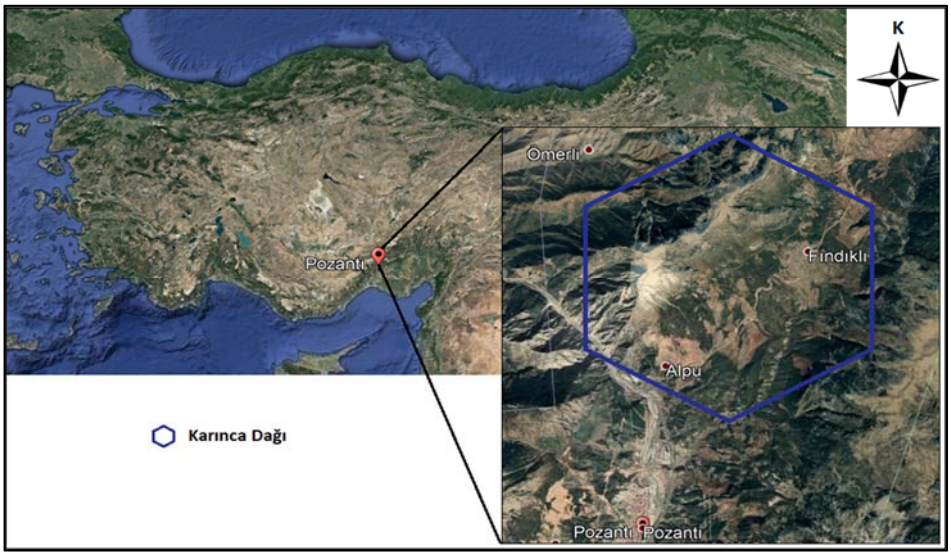
Karınca Dağı (Pozantı-Adana)'ndan Adana Bölümü (6b) İçin Yeni Kayıt Damarlı Bitkiler

Ali Keskin[1], Seher Karaman Erkul[2], Tülay Ezer[3], Mehtap Tekşen[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Niğde/Türkiye
[2]Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Aksaray/Türkiye
[3]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Niğde/Türkiye
kesknali1@yahoo.com

Özet: Bu çalışmada, Karınca Dağı (Pozantı-Adana)'nda yapılan arazi çalışmaları sonucunda toplanan damarlı bitki örneklerinin teşhis çalışmaları yapılmış olup 18 familyaya ait 28 cins ve bu cinslere ait toplam 32 taksonun Türkiye Bitki Coğrafyası haritasına göre Akdeniz Bölgesi, Adana Bölümü (6b) için yeni kayıt olduğu saptanmıştır. Ayrıca, saptanan taksonların familyaları, lokaliteleri, Türkiye ve Dünya'daki yayılışı, fitocoğrafik bölgeleri ve endemizm durumları da verilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Karınca dağı, Adana, Pozantı, 6b bölümü, Türkiye

1. Giriş

Çalışma alanı olan Karınca Dağı, Adana il sınırı içerisinde Pozantı İlçesi'nin kuzeyinde yer almaktadır. Alanın coğrafi konumu 37°29'44" Kuzey ile 34°52'23" Doğu koordinatlarıdır. En yüksek noktası 2206 m olan çalışma alanı Pozantı ilçesine 8 km, Niğde iline ise 55 km mesafede bulunmakta olup yaklaşık 71 km²'lik alana sahiptir. Kuzeybatısında Pozantı Dağı, kuzeyinde Ömerli Köyü, kuzeydoğusunda Karanfil Dağı, doğusunda Sarımsak Dağı ve Körkün Vadisi, Ger Dağı, Fındıklı ve Kamışlı, güneyinde ise Pozantı, Alpu, Gökbez, Akçatekir, Akdağ ve Çakıt Çayı (Pozantı Çayı) bulunmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Karınca dağı (Google Earth'den değiştirilerek)

Karıca Dağı (2000-2206 m), Bolkar Dağları ile Aladağlar arasında bulunmakta ve Orta Torosların alpin kuşağında yer almaktadır. Jeomorfolojik yapı bakımından az da olsa yüksek dağ özelliği göstermekte olup coğrafik konumu ve iklimsel özellikleri nedeniyle genelde orman vejetasyonu hakimdir. Yapılan arazi çalışmaları sonucunda orman vejetasyonunda göze çarpan iğne yapraklı taksonlar; Pinus nigra Aiton subsp.

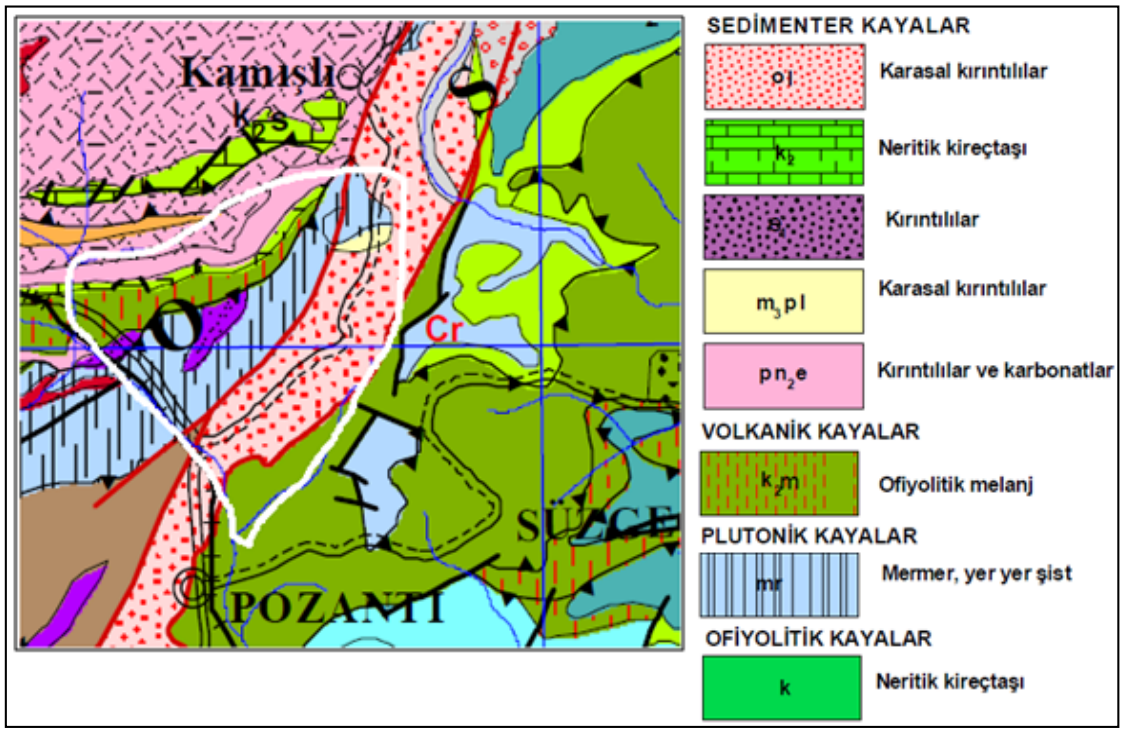
pallasiana var. pallasiana, P. halepensis Mill., Abies cilicica (Antoine & Kotschy) Carrière subsp. cilica, Cedrus libani A.Rich., Juniperus drupacea Labill., J. excelsa M. Bieb. ve J. oxycedrus L.'dur. Geniş yapraklı türlerden ise Quercus cerris L., Q. aucheri Jaub. & Spach, Q. coccifera L., Carpinus betulus L., Styrax officinalis L., Pistacia terebinthus L. subsp. terebinthus, Paliurus spina-christi Mill., Rhus coriaria L. ve Platanus orientalis L. yayılış göstermektedir.

Orman sınırının üzerinde 1700-1800 metreler arasında ise Achillea cappadocica Hausskn. & Bornm., A. formosa (Boiss.) Sch. Bip. subsp. amanica (Rech.f.) Ehrend. & Y.P.Guo, Anarrhinum orientale Benth., Anchusa leptophylla W.D.J. Koch subsp. incana (Ledeb.) D.F.Chamb. gibi taksonların hakim olduğu alpin vejetasyon görülürken, orman açıklıklarında da Astragalus amblolepis Fisch., Aubrieta canescens Boiss. subsp. canescens, A. pinardii Boiss., Daphne sericea Vahl ve Rosa canina L. gibi taksonların hakim olduğu step vejetasyonu görülmektedir.

Alanda az da olsa birkaç küçük dere ve su kaynakları bulunmakta olup bunların yatağında ve kenarlarında Veronica multifida L., Anemone blanda Schott & Kotschy, Ranunculus repens L., Nepeta isaurica Boiss. & Heldr. ex Benth. gibi sucul türler görülmektedir.

Çalışma alanına yakın olan Adana ili Pozantı ilçesine ait 17934 numaralı rasat istasyonunun (1080 m, 37°28'32,9"K-34°54'07,9"D) 1960-2019 yılları arasındaki iklim verilerine göre yıllık ortalama sıcaklık 13,24 °C ve yıllık ortalama yağış miktarı 650,25 mm'dir. Alanının yağış rejimi Doğu Akdeniz Yağış Rejiminin 1. Tipi (KİSY) ve biyoiklim tipi kışı soğuk, az yağışlı Akdeniz iklimi olarak belirlenmiştir (Akman 2011).

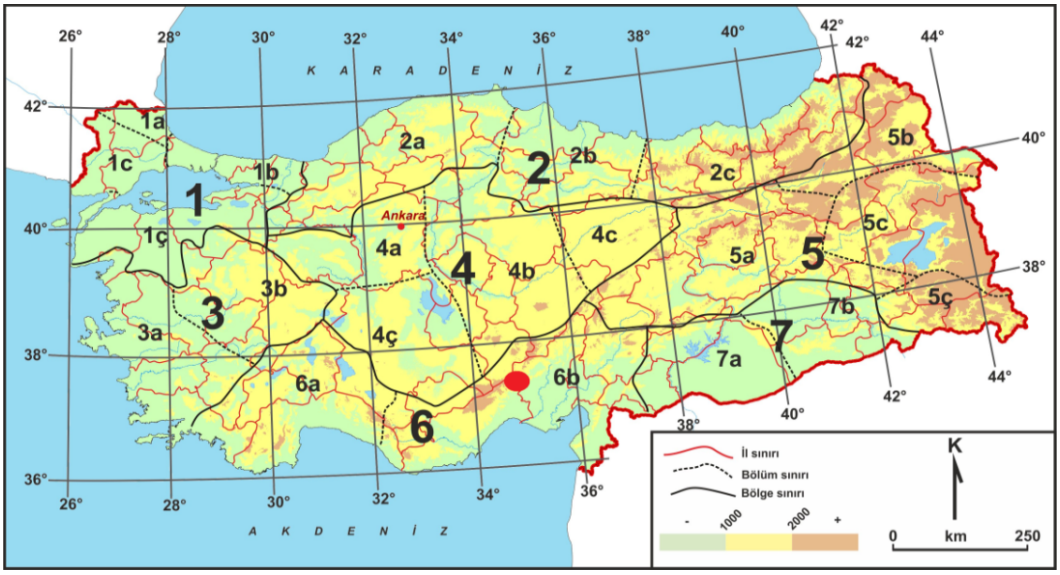
Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlü tarafından hazırlanan 1:500.000 ölçekli Adana ili jeoloji haritasına göre araştırma alanında 4 çeşit anakaya görülmektedir. Bunlardan sedimenter kaya olarak; karasal kırıntılar (ol), neritik kireç taşı (k2), kırıntılar (e1), karasal kırıntılar (m3pl), kırıntılar ve karbonatlar (yer yer volkanit) (pn2e) mevcuttur. Volkanik kayalar olarak; ofiyolitik melanj (k2m) mevcuttur. Plutonik kaya olarak; mermer, yer yer şist (mr) bulunur. Ofiyoloitik kaya olarak; neritik kireçtaşı (k) bulunmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Alanın 1:500.000 ölçekli jeoloji haritası

Alanda hâkim Akdeniz bölgesi toprakları; kahverengi orman toprakları, kireçsiz kahverengi orman toprakları, kırmızı Akdeniz toprakları ve kireçsiz kahverengi topraklardır (Dizdar, 2003).

Karınca Dağı, Türkiye Bitki Coğrafyası haritasına göre Akdeniz Bölgesi (6) Adana Bölümünde (6b) (Şekil 3) yer almaktadır (Güner ve Ekim, 2014).



Şekil 3. Türkiye coğrafik bölge ve bölümleri haritası

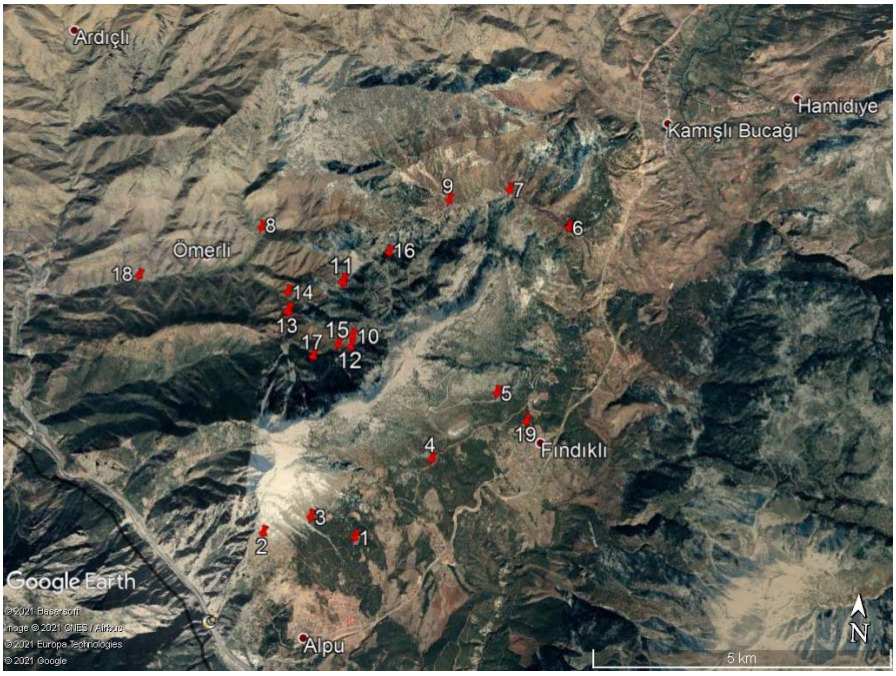
2. Materyal ve Metod

Çalışmanın materyalini 2018-2021 yılları arasında Karınca Dağı'ndan toplanan damarlı bitki örnekleri oluşturmaktadır. Karınca Dağı'nda yapılan arazi çalışmalarında 19 farklı istasyondan damarlı bitki örnekleri toplanmış olup bu istasyonlara ait veriler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bitki örneklerin toplandığı istasyonlara ait veriler

No	Lokalite	GPS Koordinatları ve Yükselti
1.	Adana: Pozantı, Alpu, Karınca Dağı güney, radar yolu, orman altı, yamaç	37°29'7.74"K-34°53'22.86"D 1450-1500 m
2.	Adana: Pozantı, Alpu, Karınca Dağı güney, radar civarı	37°29'8.61"K-34°52'20.82"D 1600-1700 m
3.	Adana: Pozantı, Alpu, Karınca Dağı güney, radar yolu, orman sınırı, kayalık bölge,	37°29'18.22"K-34°52'52.08"D 1650 m
4.	Adana: Pozantı, Karınca Dağı güney, Alpu Fındıklı arası dağ yolu	37°29'53.18"K-34°54'14.69"D 1400 m
5.	Adana: Pozantı, Fındıklı, Karınca Dağı güneydoğu, yangın kulesi dağ yolu, Sandıklı mevkii	37°30'31.84"K-34°54'58.82"D 1580 m
6.	Adana: Pozantı, Kamışlı, Karınca Dağı kuzey, Asar yaylası, Aksuyungözü mevkii, Asar Köprüsü	37°32'11.91"K-34°55'47.88"D 1300 m
7.	Adana: Pozantı, Kamışlı, Karınca dağı kuzeydoğu, Asar Yaylası, Çataloluk mevkii, Gürlevik dere	37°32'32.30"K-34°55'2.94"D 1350
8.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Çeten dere mevkii	37°32'3.92"K-34°52'0.77"D 1180-1250m
9.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzeydoğu, Evciyes dere mevkii,	37°32'24.14"K-34°54'18.67"D 1370m
10.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Meydan Yaylası	37°31'0.38"K - 34°53'14.19"D 1560-1580m
11.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Salamın Yaylası, Salamın dere mevkii	37°31'30.43"K-34°53'4.77"D 1530m
12.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Karlığın dere mevkii	37°30'54.22"K-34°53'13.29"D 1485

13.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Beş çatal mevkii havuz	37°31'13.41"K-34°52'25.07"D 1350-1400m
14.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Domuzluk deresi, Çatak mevkii	37°31'25.92"K-34°52'23.79"D 1350m
15.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Kurtderesi mevkii	37°30'55.37"K-34°53'3.92"D 1330m
16.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzeydoğu, Karanlığın dere mevkii	37°31'49.77"K-34°53'36.89"D 1550-1600m
17.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey, Karakütük mevkii	37°30'47.97"K-34°52'46.63"D 1315-1350m
18.	Adana: Pozantı, Ömerli, Karınca Dağı kuzey kesimleri, Ömerli yolu, Aşağıbağ deresi mevkii	37°31'34.02"K-34°50'28.08"D 1050-1150m
19.	Adana: Pozantı, Fındıklı, Karınca Dağı doğu kesimi, Fındıklı kuzeyi, orman altı, yol kenarı.	37°30'17.05"K-34°55'21.37"D 1150m



Şekil 4. Bitki örneklerinin toplandığı istasyonlar (Google Earth'den değiştirilerek)

Arazi çalışmaları bitkilerin çiçeklenme ve meyvelenme dönemleri dikkate alınarak düzenli bir şekilde yapılmış olup mevkii, habitat, koordinatlar ve rakım gibi lokalite bilgileri kaydedilmiştir. Bitki örneklerinin toplanmasında herbaryum örneği olacak materyalin tüm organlarının üzerinde bulunmasına özen gösterilmiştir. Örnekler

toplanırken kök veya toprak altı organları (yumru, rizom, soğan, kazık kök, saçak kök vb.) çapa ve zıpkın yardımıyla kazılarak alınmıştır. Çalı ya da ağaçlar ile tırmanıcı bitkiler en az zarar görecek şekilde, el makası yardımıyla birkaç dalı kesilerek alınmıştır. Toplanan örneklerinin fotoğrafları da çekilerek, herbaryum kurallarına göre kurutulup ilgili kaynaklardan teşhisleri yapılmıştır.

Toplanan örneklerin teşhis çalışmalarında Türkiye Florası (Davis, 1965-1988), Türkiye ve Doğu Ege Adaları Florası (Güner ve diğerleri, 2000) ve Resimli Türkiye Florası'ndan (Güner ve diğerleri, 2018) faydalanılmıştır. Adana Bölümü (6b) için yeni kayıt olarak tespit edilen taksonların geçerli Latince ve Türkçe isimler, sinonimler ve endemizm durumlarının belirlenmesinde Türkiye Bitkileri Listesi - (Damarlı Bitkiler) (Güner ve diğerleri, 2012) eserinden ve Türkiye e-Florası, IPNI (2020), TPL (2020), POWO (2020), WFO (2020) veri tabanlarından faydalanılmıştır. Endemik taksonların tehlike kategorileri IUCN version 14'e göre düzenlenmiştir (IUCN, 2019). Teşhis edilen örnekler Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi herbaryumunda muhafaza edilmektedir. Saptanan taksonların familyaları, lokaliteleri, Türkiye ve Dünya'daki yayılışı, fitocoğrafik bölgeleri ve endemizm durumları verilmiştir.

3. Bulgular

Çalışma alanından toplanan vasküler bitki örneklerinin teşhis çalışmaları sonucunda 18 familyaya ait 28 cins ve bu cinslere ait toplam 32 takson Akdeniz Bölgesi, Adana Bölümü (6b) için yeni kayıt olarak tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Çalışma alanından Adana (6b) Bölümü için yeni kayıt olarak tespit edilen taksonlar ve familyaları

No	Takson	Familya
1	Allium peroninianum Aznav.	Amaryllidaceae
2	Allium staticiforme Sm.	
3	Pistacia terebinthus subsp. terebinthus L.	Anacardiaceae
4	Ornithogalum comosum L.	Asparagaceae
5	Cota wiedemanniana (Fisch. & C.A.Mey.) Holub	Asteraceae
6	Helichrysum arenarium subsp. aucheri (Boiss.) P.H.Davis & Kupicha	
7	Inula anatolica Boiss.	
8	Xanthium strumarium subsp. brasilicum (Vell.) O.Bolòs & Vigo	
9	Carpinus betulus L.	Betulaceae
10	Alyssum pseudomouradicum Hausskn. & Bornm. ex Baumg.	Brassicaceae
11	Erysimum pulchellum subsp. pulchellum (Willd.) J.Gay	
12	Saponaria mesogitana Boiss.	Caryophyllaceae
13	Silene splendens Boiss.	
14	Stellaria neglecta (Weihe) Gremli	
15	Euphorbia szovitsii var. szovitsii Fisch. & C.A.Mey.	Euphorbiaceae

16	Astragalus christianus subsp. sintenisii (Freyn) Kirchhoff	Fabaceae
17	Onobrychis oxyodonta var. oxyodonta Boiss.	
18	Trigonella plicata (Boiss. & Balansa) Boiss.	
19	Quercus aucheri Jaub. & Spach	Fagaceae
20	Erodium cicutarium subsp. bipinnatum	Geraniaceae
21	Hypericum perfoliatum L.	Hypericaceae
22	Mentha longifolia subsp. longifolia (L.) L.	Lamiaceae
23	Mentha spicata L.	
24	Stachys annua L.	
25	Stachys germanica subsp. heldreichii (Boiss.) Hayek	
26	Orobanche crenata Forssk.	Orobanchaceae
27	Glaucium grandiflorum subsp. refractum var. torquatum (Cullen) Mory	Papaveraceae
28	Ranunculus repens L.	Ranunculaceae
29	Crataegus microphylla K.Koch	Rosaceae
30	Crataegus orientalis subsp. szovitsii (Pojark.) K.I.Chr.	
31	Rosa hemisphaerica J. Herrm.	
32	Galium canum subsp. antalyense Ehrend.	Rubiaceae

3.1. Alandan tespit edilen Akdeniz Bölgesi, Adana Bölümü (6b) için yeni kayıt taksonlar

PLANTAE / Bitkiler Alemi
EMBRIYOPHYTA / Karasal Bitkiler
TRACHEOPHYTA / İletim Demetliler
MAGNOLIOPHYTA (Spermatophyta) / Tohumlu Bitkiler Bölümü
MAGNOLIOPHYTINA (Angiospermae) / Kapalı Tohumlular Altbölümü
MAGNOLIOPSIDA / Manolya Sınıfı
MAGNOLIIDAE / Manolya Altsınıfı

1. AMARYLLIDACEAE / NERGİSGİLLER

1. Allium peroninianum Aznav. / Kayışsoğanı.
2, 05.07.2019, 1676 m, A. Keskin 1176-1219.
Endemik (NT).
Türkiye Yayılışı; 1b, 2b.
Öksin Elementi.
Sintipleri Türkiye'dendir.

2. Allium staticiforme Sm. / Egekörmeni.
2, 15.0.2019, 1650 m, A. Keskin 1177.
Türkiye Yayılışı; 1b, 3a.
Dünya Yayılışı; G. Yunanistan, Ege Adaları (Kiklad).
Doğu Akdeniz Elementi.

2. ANACARDIACEAE / MENENGİÇGİLLER

3. Pistacia terebinthus subsp. **terebinthus** L. / Menengiç
18, 11.08.2020, 1100 m, A. Keskin 1310.
Türkiye Yayılışı; 1a, 1b, 1c, 1ç, 2a.

Dünya Yayılışı; K.B. Afrika, Siraneyka, G. Avrupa, K.B. Anadolu.
Akdeniz Elementi.

3. ASPARAGACEAE / KUŞKONMAZGİLLER

4. Ornithogalum comosum L. / Gözesasal.
1, 04.04.2019, 1450 m, A. Keskin 1118.
Türkiye Yayılışı; 1a, 1b,1ç, 2a, 4a, 6a.
Dünya Yayılışı; G. Avrupa, Fas.

4. ASTERACEAE (COMPOSITAE) / PAPATYAGİLLER

5. Cota wiedemanniana (Fisch. & C.A.Mey.) Holub **/** Bodurbabuççа.
5, 25.05.2019,1250 m, A. Keskin 1092.
Türkiye Yayılışı; 2b, 3a, 4a, 4b, 4c, 4ç, 5a, 5c, 6a, 7b.
Dünya Yayılışı; Doğu Ege Adası, Yunanistan, İran, Lübnan-Suriye, Transkafkasya.
Tip örneği Türkiye'dendir.

6. Helichrysum arenarium subsp. **aucheri** (Boiss.) P.H.Davis & Kupicha / Yayla çiçeği
12, 23.09.2020, 1485 m, A. Keskin 1370; 10, 27.10.2020, 1550 m, A. Keskin 1413.
Türkiye Yayılışı; 2a, 4a, 4b, 4ç.
Endemik.
İran-Turan Elementi.

7. Inula anatolica Boiss. **/** Kayaandızı.
2, 17.07.2019,1620 m, A. Keskin 1146.
Türkiye Yayılışı; 1b, 3a, 4a, 4b, 4ç.
Hem İran-Turan hem de Akdeniz bölgelerinde gelişim gösterir.
Tip örneği Türkiye'dendir.

8. Xanthium strumarium subsp. **brasilicum** (Vell.) O.Bolòs & Vigo / Yitik pıtrak
6, 18.08.2020, 1300 m, A. Keskin 1340.
Türkiye Yayılışı; 6a.

5. BETULACEAE / HUŞGİLLER

9. Carpinus betulus L. / Gürgen
16, 18.08.2020, 1400 m, A. Keskin 1394.
Türkiye Yayılışı; 1a, 1b, 1c, 1ç, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b.
Dünya Yayılışı; Avrupa, Kafkasya, K. İran.

6. BRASSICACEAE (CRUCIFERAE) / TURPGİLLER

10. Alyssum pseudomouradicum Hausskn. & Bornm. ex Baumg. / Yoluk kuduzotu
15, 13.06.2020, 1300 m, A. Keskin 1459.
Türkiye Yayılışı; 2a, 2b, 2c, 5a.
Endemik.

11. Erysimum pulchellum subsp. **pulchellum** (Willd.) J.Gay / Kabazarife
1, 05.07.2019, 1450-1500m, A. Keskin 1256.
Türkiye Yayılışı; 1ç, 2a, 2b, 2c, 4c, 5a, 5b.
Dünya Yayılışı; Transkafkasya, Balkanlar.

7. CARYOPHYLLACEAE / KARANFİLGİLLER

12. Saponaria mesogitana Boiss. / Köpürgen
4, 17.07.2019, 1400 m, A. Keskin 1028.
Türkiye Yayılışı; 1ç, 3a, 4ç, 6a.
Dünya Yayılışı; Batı Suriye (Lazkiye).
Doğu Akdeniz Elementi.

13. Silene splendens Boiss. / Gelinnakılı
15, 13.06.2020, 1330 m, A. Keskin 1489.
Türkiye Yayılışı; 3a, 3b, 4b, 6a.

Endemik (CD).
Doğu Akdeniz Elementi.

14. Stellaria neglecta (Weihe) Gremli / Yavşu
15, 13.06.2020, 1330 m, A. Keskin 1490.
Türkiye Yayılışı; 1a, 1b, 1c, 1ç, 2a, 2b, 2c, 3a, 4a, 6a.
Dünya Yayılışı; Kıbrıs, Filistin, Lübnan, İsveç.

8. EUPHORBIACEAE / SÜTLEĞENGİLLER

15. Euphorbia szovitsii var. **szovitsii** Fisch. & C.A.Mey. / Urussütleğeni.
1, 21.03.2019, 1300 m, A. Keskin 1132; 7, 15.06.2020, 1300 m, A. Keskin 1305.
Türkiye Yayılışı; 2b, 2c, 4a, 4b, 4ç, 5a, 5b, 6a, 7a, 7b.
Dünya Yayılışı; G.B. Asya, Lübnan ve Pakistan.
İran-Turan Elementi.

9. FABACEAE (LEGUMINOSAE) / BAKLAGİLLER

16. Astragalus christianus subsp. **sintenisii** (Freyn) Kirchhoff / Çatal geven.
5, 25.05.2019, 1341 m, A. Keskin 1010; 1, 21.03.2019, 1400 m, A. Keskin 1085.
Endemik (NE).
Türkiye Yayılışı; 2b, 2c, 4a, 4b, 4c, 4ç, 5a, 5b, 5c, 5ç, 7a, 7b.
Dünya Yayılışı; Filistin, Suriye.
İran-Turan Elementi.

17. Onobrychis oxyodonta var. **oxyodonta** Boiss. / Kır korungası.
4, 25.05.2019, 1350 m, A. Keskin 1050-1189.
Türkiye Yayılışı; 1b,1c, 1ç, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 4a, 4b, 4c, 4ç, 5a, 5b, 6a.
Dünya Yayılışı; Balkanlar.
Tip örneği Türkiye'dendir.

18. Trigonella plicata (Boiss. & Balansa) Boiss. / Koca boyutu.
4, 25.05.2019, 1400 m, A. Keskin 1011.
Endemik (NE).
Türkiye Yayılışı; 3a, 6a.
Doğu Akdeniz Elementi.

10. FAGACEAE / KAYINGİLLER

19. Quercus aucheri Jaub. & Spach / Boz pırnal
9, 18.08.2020, 1370 m, A. Keskin 1376.
Endemik (NE).
Türkiye Yayılışı; 1ç, 3a, 6a.
Doğu Akdeniz Elementi.

11. GERANIACEAE / TURNAGAGASIGİLLER

20. Erodium cicutarium subsp. **bipinnatum** / Ebeiğnesi
7, 15.06.2019, 1350 m, A. Keskin 1263.
Türkiye Yayılışı; 6a.
Dünya Yayılışı; B. Avrupa, İspanya, G. Fransa, İtalya, K.B. Afrika.

12. HYPERACEAE / KANTARONGİLLER

21. Hypericum perfoliatum L. / Binbirdelik otu
17, 13.06.2020, 1350 m, A. Keskin 1481.
Türkiye Yayılışı; 1a, 1b, 1c, 1ç, 3a, 6a.
Dünya Yayılışı; G. Avrupa, Kıbrıs, K.B. Afrika.
Akdeniz Elementi.

13. LAMIACEAE (LABIATAE) / BALLIBABAGİLLER

22. Mentha longifolia subsp. **longifolia** / Pünk
18, 11.08.2020, 1150 m, A. Keskin 1317; 13, 19.08.2020, 1400 m, A. Keskin 1353.
Türkiye Yayılışı; 2a, 2b, 2c, 5b, 5c.

Dünya Yayılışı; Avrupa, Kafkasya, K.B. İran (Azerbaycan).

23. Mentha spicata L. / Eşek nanesi

15, 19.08.2020, 1330 m, A. Keskin 1379; 9, 18.08.2020, 1370 m, A. Keskin 1380.

Türkiye Yayılışı; 1a, 1b, 1c, 1ç, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 6a.

Dünya Yayılışı; Batı ve orta Avrupa ve doğuda Pakistan'a kadar Akdeniz bölgesi, K. Amerika.

24. Stachys annua L. (L.) / Hacıosmanotu.

4, 15.06.2019, 1408 m, A. Keskin 1042-1056; 2, 05.07.2019, 1650 m, A. Keskin 1251.

Türkiye Yayılışı; 1b, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 4b, 4c, 6a, 6b.

Dünya Yayılışı; Avrupa'dan Sibirya ve İran'a kadar

Doğu Akdeniz Elementi.

25. Stachys germanica subsp. **heldreichii** (Boiss.) Hayek / Bozdeliçay.

4, 25.05.2019, 1361 m, A. Keskin 1046.

Türkiye Yayılışı; 6a.

Dünya Yayılışı; Arnavutluk, Yunanistan, Transkafkasya.

Doğu Akdeniz Elementi.

14. OROBANCHACEAE / CANAVAROTUGİLLER

26. Orobanche crenata Forsskal. / Zıpıotu

1, 1050 m, A. Keskin 1491.

Türkiye Yayılışı; 1b, 1c, 2a, 3a, 5c, 6a, 7a, 7b.

Dünya Yayılışı; K. Afrika, G. Avrupa, G.B. Asya, K. İran

15. PAPAVERACEAE / HAŞHAŞGİLLER

27. Glaucium grandiflorum subsp. **refractum** var. **torquatum**

17, 13.06.2020, 1320 m, A. Keskin 1480.

Türkiye Yayılışı; 1ç, 4a, 4b, 4ç, 5b.

Endemik (NE).

İran-Turan Elementi.

16. RANUNCULACEAE / DÜĞÜNÇİÇEĞİGİLLER

28. Ranunculus repens L. / Tiktakdana.

5, 25.05.2019, 1250m, A. Keskin 1090.

Türkiye Yayılışı; 1a, 1b,1ç, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 4a, 4b, 4ç, 5a, 7a.

Dünya Yayılışı; Avrupa, K. Afrika, G.B. Asya.

17. ROSACEAE / GÜLGİLLER

29. Crataegus microphylla K.Koch / Kocakarı armudu

9, 23.09.2020, 1370m, A. Keskin 1368.

Türkiye Yayılışı; 1b,1ç, 3b, 5a.

Dünya Yayılışı; Kırım, Gürcistan, Kafkasya, K. İran.

30. Crataegus orientalis subsp. **szovitsii** (Pojark.) K.I.Chr. / Koyun alıcı

17, 23.09.2020, 1350 m, A. Keskin 1364.

Türkiye Yayılışı; 1c, 2a, 3b, 4a, 4b, 5a.

Dünya Yayılışı; Azerbaycan, K. Iran.

İran-Turan Elementi.

31. Rosa hemisphaerica J. Herrm. / Kadıngöbeği

8, 19.08.2020, 1200 m, A. Keskin 1349.

Türkiye Yayılışı; 2a, 2b, 2c, 3b, 4a, 4b, 4c, 4ç, 5a, 5b, 5c, 5ç.

Dünya Yayılışı; Kafkasya, Azerbaycan, Ermenistan, K., K.B. ve B. İran.

İran-Turan Elementi.

18. RUBIACEAE / KÖKBOYAGİLLER

32. Galium canum subsp. **antalyense** Ehrend. / Antalya yoğurtotu

13, 19.08.2020, 1350 m, A. Keskin 1354.
Türkiye Yayılışı; 6a
Endemik (NT).
Doğu Akdeniz Elementi.

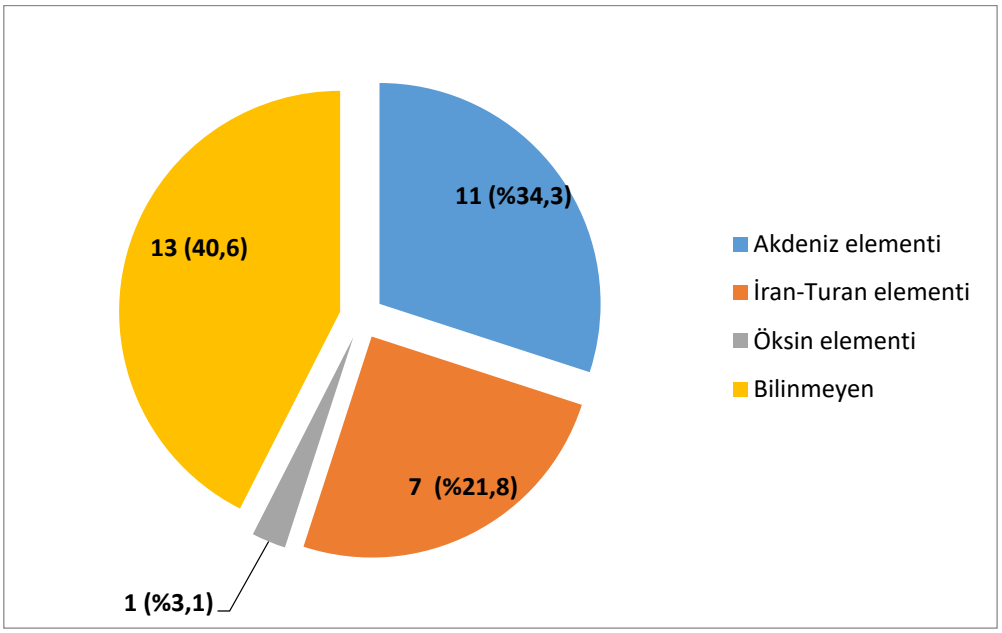
4. Sonuçlar

2018-2021 yılları arasında farklı vejetasyon dönemlerinde Karınca Dağı'nda yapılan arazi çalışmaları sırasında 19 istasyondan toplanan örneklerin teşhis çalışmaları sonucunda 18 familyaya ait 28 cins ve bu cinslere ait toplam 32 takson Akdeniz Bölgesi, Adana Bölümü (6b) için yeni kayıt olarak tespit edilmiştir.

Saptanan taksonlardan 9'u endemik olup, endemizm oranı %28,12 dir. Endemik taksonladan 4 tanesinin NE (değerlendirilmemiş), 2 tanesinin NT (tehdite yakın) ve 1 tanesi de CD (korumaya tabi) kategorisinde yer aldığı belirlenmiştir. 2 taksonun ise tehlike kategorileri henüz belirlenememiştir.

Takson sayısı bakımından en zengin familyalar dörder takson ile Asteraceae ve Lamiaceae (%12,5) olmuştur. Ayrıca 4 taksonun tip örneğinin Türkiye olduğu tespit edilmiştir (Davis, 1965-1988).

Çalışma alanında tespit edilen yeni kayıtların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı incelendiğinde; Doğu Akdeniz-Akdeniz elementleri (11 takson) %34,3 ile ilk sırada, %21,8 ile de İran-Turan elementlerinin (7 takson) ikinci sırada olduğu saptanmıştır. Öksin elementleri 1 takson ile alanda temsil edilmiştir (%3,1). 13 takson ise çok bölgeli ya da fitocoğrafik bölgesi bilinmeyen (%40,6) olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Tespit edilen taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı

Karınca Dağı genel anlamda Akdeniz fitocoğrafik bölgesinde yer alsa da alanın İran-Turan fitocoğrafik bölgesine sınırı olması nedeni ile İran-Turan elementlerinin de alanda yayılış gösterdiği saptanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FMT 2020/2-BAGEP) tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Maddi desteği için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Akman, Y. (2011). "İklim ve Biyoiklim", Palme Yayınları, 214-225, 258-265, Ankara.
- Baytop, A. (1998). "İngilizce-Türkçe Botanik Kılavuzu", İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No: 70, İstanbul.
- Davis, P.H. (1965-1988). "Flora of Turkey and East Aegean Islands". Volume I-IX, Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Dizdar M.Y. (2003). Türkiye'nin Toprak Kaynakları. Ankara: TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Teknik Yayınlar Dizisi No: 2.
- Google Earth (2021), https://earth.google.com/web, (18.04.2021).
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T. & Başer K.H.C. (2000). "Flora of Turkey and the East Aegean Islands". Vol. 11, Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. & Babaç, M.T. (2012). "Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)", Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi, Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul.
- Güner, A., & Ekim, T. (edrl.) (2014). "Resimli Türkiye Florası Cilt 1", ANG Vakfı, Flora Araştırmaları Derneği ve Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları, İstanbul.
- Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I. & Çimen, A.Ö. (edrl.) (2018). "Resimli Türkiye Florası Cilt 2", ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul.
- IPNI (2020). "International Plant Name Index", https://www.ipni.org/, (25.10.2020).
- IUCN (2019). "Guidelines for Using the IUCN Red List Categories and Criteria". Version 14. Prepared by the Standards and Petitions Committee. Downloadable from http://www.iucnredlist.org/documents/RedListGuidelines.pdf, (20.09.2019).
- MTA (2020). "Maden ve Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü", http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/doc/ADANA.pdf, (21.10.2020).
- POWO (2020). "Plants of The World Online", http://powo.science.kew.org/, (15.11.2020).
- MGM (2020), "Tarım ve Orman Bakanlığı Adana İli Genel Müdürlüğü", https://www.mgm.gov.tr/site/, (10.02.2021).
- TPL (2020). "The Plant List", http://www.theplantlist.org/, (12.12.2020).
- Türkiye Florası (2020). https://turkiyeflorasi.org.tr/index.html, (20.10.2020).
- WFO (2020). http://www.worldfloraonline.org/, (15.09.2020).

A Karyological Study on Nannospalax Ehrenbergi (Nehring, 1898) in Adana Province

Tuncay Tuluk, Cihan Düşgün, İlkay Civelek, Teoman Kankılıç
Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Arts and Science, Department of Biotechnology, Nigde, Turkey
cihandusgun@gmail.com

Abstract: This study was aimed to explain karyological characteristics of Nannospalax ehrenbergi in Adana province in Eastern Turkey. The chromosomes of the specimens were traditionally stained and examined according to standard procedures. The chromosomes were defined according to centromere positions by processing photographs of metaphase cells. The karyotype contained 60 chromosomes (2n=60), including 23 acrocentric pairs, and 7 heteromorphic pair with a submetacentric and an acrocentric homologue in the autosomal complement (FNa=70). The X chromosome was submetacentric and the Y chromosome small-sized acrocentric.
Anahtar Kelimeler: Nannospalax, Karyotype, Blind mole rat

1. Introduction

Populations of blind mole rats belonging to the genus Nannospalax are extremely variable in relation to karyotype constitution. It is assumed that the blind mole rats can be differentiated into more than 70 distinct chromosome races or cytotypes (Arslan et al. 2016) what is quite exceptional among mammals. Species of this genus occur in south-eastern Europe, Middle East, and north-eastern Africa (Musser and Carleton 2005). The most prominent chromosomal diversity within the genus has been recorded in Turkish mole rats that are represented by three species, N. xanthodon, N. ehrenbergi and N. leucodon (Kryštufek and Vohralík 2009). Differences in the karyotype of the Turkish blind mole rats have been found both between and within the individual species e.g. (Arslan et al. 2011, Ivanitskaya et al. 1997, Kankılıç et al. 2007, Nevo et al. 1995, Sözen et al. 2013). N. ehrenbergi was first described by Nehring (1898) from Jaffa-Israel based on 4 samples of uncertain sex. Then, within the boundaries of Turkey's Iskenderun Arsuz-than-Cengelkoy, N. intermedius species have been identified by Nehring (1898). Nehring (1898) defined another species (N. kirgisorum) from the steppes of Ryn Peski from the west of Kyrgyzstan (present location West Kazakhstan; Topachevskii, 1969) on the basis of a single example, but in later studies the type locality of the holotype is incorrect and it has been recognized that it may have been taken from Syria, not from the Kyrgyz steppes (Ellerman and Morrison–Scott 1966, Harrison and Bates 1991, Mehely 1909). Kıvanç (1988) examined Turkey N. ehrenbergi populations separated by two subspecies (N. Intermedius and N. kirgisorum). According to Kıvanç (1988) N. Kirgisorum is found in Urfa, where the effects and characteristics of the Mediterranean climate are diminishing and desertification, while the other subspecies is distributed in other regions in South East Anatolia except Urfa. N. kirgisorum type is not a valid species or subspecies for Anatolian blind mole rats in the first definition due to its uncertainty in the type locality. For this reason, the taxonomic status of the populations belonging to N. ehrenbergi species should be reviewed by considering their kariological status. For N. ehrenbergi

species, 4 different cytotypes (2n = 48, 52, 56 and 58) have been defined according to the diploid chromosome number from Anatolia until this time. In the present study, we report the karyotype with a new chromosome number which was found in an individual studied from southern Anatolia.

2. Material ve Methods

The cytogenetic examination was performed in a male of N. ehrenbergi collected at Ceyhan in the Adana Province, southern Anatolia, Turkey. Karyological preparations and examinations followed procedures described in some previous papers (Arslan et al. 2011, Arslan et al. 2014). The skins, skulls and karyotype preparations of the examined specimen were deposited at the Nigde Ömer Halisdemir University, Niğde, Turkey.

3. Results

The results of the karyotype analysis of blind mole rats captured from the Adana (Feke) locality were as follows: The karyotype value of 2n = 60 NF = 74 NFa = 70 was calculated by studying blind mole rat specimens from the Adana (Feke-Mansurlu-Inderesi) population. The X chromosome was discovered to be submetacentric, while the Y chromosome was found to be small acrocentric. Six pairs of autosomal chromosomes were determined as metacentric / telocentric, while the 23 pairs of the chromosomes were acrocentric. (Figure 1).

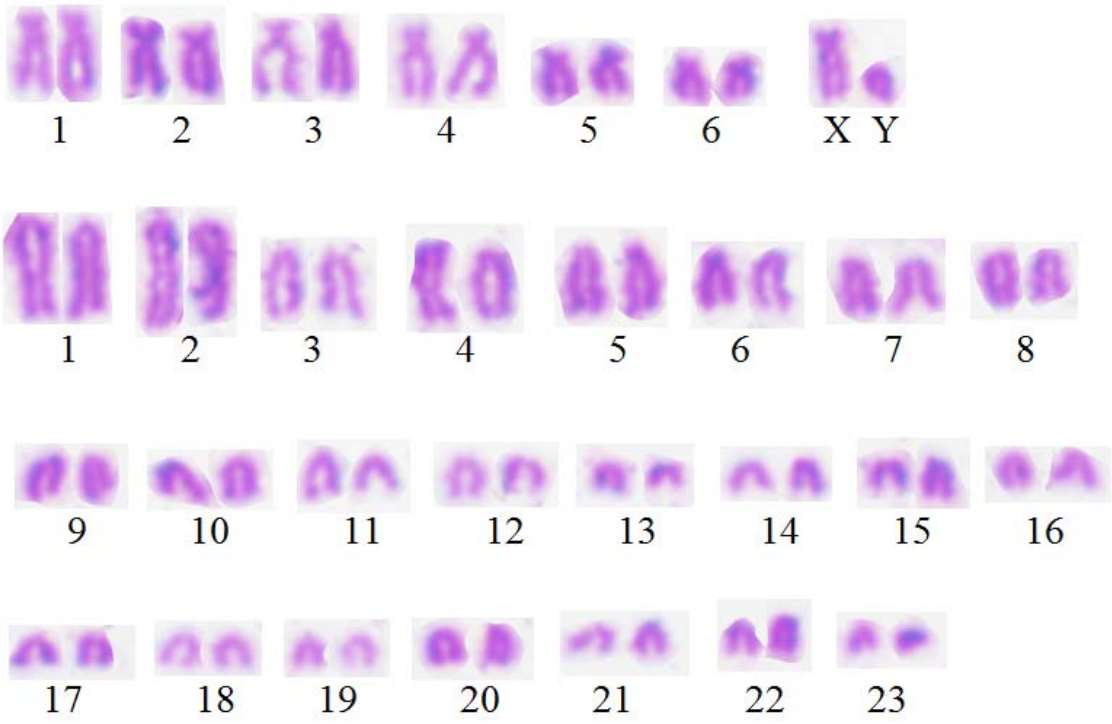


Figure 9. Karyotype of a male of N. ehrenbergi from Adana

4. Discussion

The karyotype of N. ehrenbergi (in Adana Province) consisted of 2n=60 and NF=74 NFa=70. Karyological characteristics; chromosome number 1 is large metacentric, 2, 3 and 4 medium sized metacentric, 5 and 6 small metacentric and other 23 chromosomes acrocentric. X chromosome is large subtelocentric. Y chromosome is smallest acrocentric were determined.

This chromosomal race has previously been determined by Sözen et al. (2000) from Aksaray, Ivanitskaya et al. (1997) and Nevo et al. (1995) from Malatya, Sozen et al. (2006) from Kastamonu, Sözen et al. (2013) from Burdur and Antalya, Arslan et al. (2011) from Konya. The karyotype discovered in this research was consistent with previous findings.

A correct assessment of species distribution and taxonomic status is needed to address biological diversity in any geographical region. This is the most significant prerequisite for habitat conservation and environmental planning research. In conclusion, determining the geographical distribution of diploid chromosome variants and known cytotypes of populations that have never been studied before would ensure a more accurate taxonomic classification to estimate in future studies.

References

- Arslan, A., Akan, Ş. and Zima, J. (2011). Variation in C-heterochromatin and NOR distribution among chromosomal races of mole rats (Spalacidae) from Central Anatolia, Turkey. Mammalian Biology, 76(1), pp. 28-35.
- Arslan, A., Kryštufek, B., Matur, F. and Zima, J. (2016). Review of chromosome races in blind mole rats (Spalax and Nannospalax). Journal of Vertebrate Biology, 65(4), pp. 249-301.
- Arslan, A., Zima, J., Yorulmaz, T. and Arslan, E. (2014). A new cytotype (2n= 46) of Nannospalax xanthodon from Turkey. Zoology in the Middle East, 60(4), pp. 283-287.
- Ellerman, J. R. and Morrison–Scott, T. C. S. (1966). Checklist of Palaearctic and Indian Mammals. Second ed. London: British Museum (Natural History), London.
- Harrison, D. L. and Bates, P. J. J. (1991). Mammals of Arabia. Second ed. Kentucky, USA: Harrison Zoological Museum Publisher.
- Ivanitskaya, E., Coskun, Y. and Nevo, E. (1997). Banded karyotypes of mole rats (Spalax, Spalacidae, Rodentia) from Turkey: a comparative analysis. Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research, 35(4), pp. 171-177.
- Kankılıç, T., Kankılıç, T., Çolak, R., Çolak, E. and Karataş, A. (2007). Karyological comparison of populations of the Spalax leucodon Nordmann, 1840 superspecies (Rodentia: Spalacidae) in Turkey. Zoology in the Middle East, 42(1), pp. 15-24.
- Kıvanç, E. (1988). Türkiye Spalax'larının Coğrafik Varyasyonları. Ankara, Turkey: Teksir–Daktilo–Fotokopi.
- Kryštufek, B. and Vohralík, V. (2009). Mammals of Turkey and Cyprus. Rodentia II: Cricetinae, Muridae, Spalacidae, Calomyscidae, Capromyidae, Hystricidae, Castoridae. Koper, Slovenia: Knjižnica Annales Majora.

- Mehely (1909). (Mammalia: Rodentia) in Turkey. Acta Zoologica Bulgarica, 59(1), pp. 41-46.
- Musser, G. and Carleton, M. (2005). Superfamily Muroidea in Wilson, D. E. and Reeder, D. M., eds., Mammal Species of The World. A Taxonomic and Geographic Reference, Baltimore, Maryland: The Johns Hopkins University Press, 894–1531.
- Nehring, A. (1898). Über mehrere neue Spalax Arten. Berlin: Sitzb. der Gesellsch. Naturf. Freunde Z.
- Nevo, E., Filippucci, M. G., Redi, C., Simson, S., Heth, G. and Beiles, A. (1995). Karyotype and genetic evolution in speciation of subterranean mole rats of the genus Spalax in Turkey. Biological Journal of the Linnean Society, 54(3), pp. 203-229.
- Sozen, M., Matur, F., Çolak, E., Ozkurt, S. and Karatas, A. (2006). Some karyological records and a new chromosomal form for Spalax (Mammalia: Rodentia) in Turkey. Folia Zoologica, 55(3), pp. 247-256.
- Sözen, M., Çolak, F., Sevindik, M. and Matur, F. (2013). Cytotypes of Nannospalax xanthodon (Satunin, 1898)(Rodentia: Spalacidae) from western Anatolia. Turkish Journal of Zoology, 37(4), pp. 462-469.
- Sözen, M., Yiğit, N. and Çolak, E. (2000). A study on karyotypic evolution of the genus Spalax gldenstaedt, 1770 (Mammalia: Rodentia) in Turkey. Israel Journal of Ecology and Evolution, 46(3), pp. 239-242.

Toxicity and Hypoglycaemic Activity of Picralima Nitida (Stapf) T. Durand & H. Durand

Alida Edwige Odoh[1], Mariette Désirée Yehe[2], Yvette Fofié[1], Diéneba Kone-Bamba[1]
[1]Laboratory of Pharmacognosy, Botany, Plant Biology and Cryptogamy, Faculty of Pharmacy and Biological Sciences, Félix Houphouët-Boigny University, 22 BP 714 Abidjan 22, Ivory Coast
[2]Laboratory of Analytical Chemistry, General Chemistry and Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy and Biological Sciences, Félix Houphouët-Boigny University, 22 BP 714 Abidjan 22, Ivory Coast
edwigeodoh@yahoo.fr

Abstract: Picralima nitida (Stapf) T.Durand & H.Durand (Apocynaceae), a medicinal plant located in central and western Africa, is frequently used in ethnomedicine to treat diabetes mellitus of type II.
The objective of this study was to conduct the hypoglycaemic preclinical assessment of the Picralima nítida fruit decoction used by the Ivorian population.
The aqueous dry extract of the fruit decoction was prepared and give a drug extract ratio DER [20 :1]. The acute toxicity of this extract was evaluated in mice according to the OECD 423, 2001 method. Hypoglycaemic activity of the extract was measured by glucometer in fasted rats after administration of 300, 400 y 500mg/KG.
The results showed an absence of toxicity and the most significativily decrease (30%) of blood glucose at the 500mg/KG dose.
Keywords: Picralima nitida, diabetes type II, acute toxicity, aqueous dry extract.

1. Introduction

Picralima nitida (Stapf) T. Durand & H. Durand is a plant belonging to the Apocynaceae family. It is a shrub or tree up to 35 m tall, the fruits of which consist of two obovoid free follicles 11–20 cm long, containing many seeds. Picralima nitida (P. nitida) is found in b Africa, from Côte d'Ivoire to Uganda and to Angola in the south (NyunaÏ and Njifutié, 2011). The fruit and seeds are drunk as a decoction to treat malaria, typhoid fever, diabetes (Akabassi et al., 2020). In Côte d'Ivoire, ethnobotanical surveys revealed an increase in the number of people using fruits decoction of P. nitida in the treatment of diabetes. First used by a small people in the south of the country, the Abbey people, it was exported in 2013 to the markets at the capital city with such success that it turns out to be the plant mostly used against diabetes by the population of the capital city (Tra Bi et al., 2008; Koffi, Konan Édouard and Kouassi, 2009; Yeboua, Kouakou and Kamagate, 2016). It is therefore necessary to accurately characterize the extract used by the population, to assess its oral toxicity and to verify its hypoglycaemic action.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

The plant material consists of the fruits of P. nitida harvested in March 2019 in Agboville in Côte d'Ivoire. The sample was authenticated at the National Floristic Center of the Félix HOUPHOUËT-BOIGNY University by the botanist Assi Jean. The herbarium is kept there under the name 1227 AKE ASSI.

The animal material consists of Swiss strain mice weighing between 21 and 26 grams for the determination of toxicity and Wistar rats weighing between 150 and 200 grams for assessment of hypoglycemic activity

2.2 Preparation of the dry extract from the decoction

The preparation of the decoction for the study was similar to that used by the population for the treatment of diabetes. A 500-gram fruit was cut into pieces and poured into 1000 mL of distilled water. The mixture was boiled at 100 ° C for 30 min. After cooling, the filtrate was placed in an oven at 50 ° C for evaporation. Aqueous dry extract of P. nitida (EAPn) of drug-extract ratio DER [20: 1] and dark brown in color was obtained.

2.3 Determination of intraperitoneal toxicity and acute toxicity

The acute toxicity was evaluated according to the OECD method 423, 2001 (OECD), limit test with the addition of the dose of 1000 mg / Kg. Oral administration of 1000, 2000 and 5000 mg / Kg of EAPn to each batch of 6 mice versus control batch with distilled water was followed by the observation of mortality, morbidity and the variation in weight over 14 days.

2.4 Measurement of blood glucose in normal glycemic rats

The evaluation of the effects of EAPn on glycemia in normoglycemic rats was followed in the short term, after intragastric gavage of the animals with different doses. The animals were divided into 4 groups of 5 rats and fasted for 18 hours.

- The rats of batch 1 (H_2O control batch) received 2 ml of distilled water.

- The rats of batches 2, 3 and 4 (test batches) respectively received doses of: 300, 400 and 500 mg / kg BW of EAPn.

Blood glucose in rats was measured just before gavage and every 30 minutes during administration. The average blood glucose level of each batch of rats and at each time point was determined.

3. Findings

3.1 Acute oral toxicity

Oral administration of 1000, 2000 and 5000 mg / Kg of EAPn to animals resulted in no deaths. However, a decrease in motor activity and drowsiness were recorded immediately after the administration of the test substances after 1 hour. These different doses would not have a significant effect ($p > 0.05$) on the evolution of the weight mass of the animals tested during 14 days of observation compared to the control animals having received distilled water (Figure 1). The LD50 of EAPn is therefore greater than 5000 mg / Kg of BW per oral administration according to the OECD guideline 423.

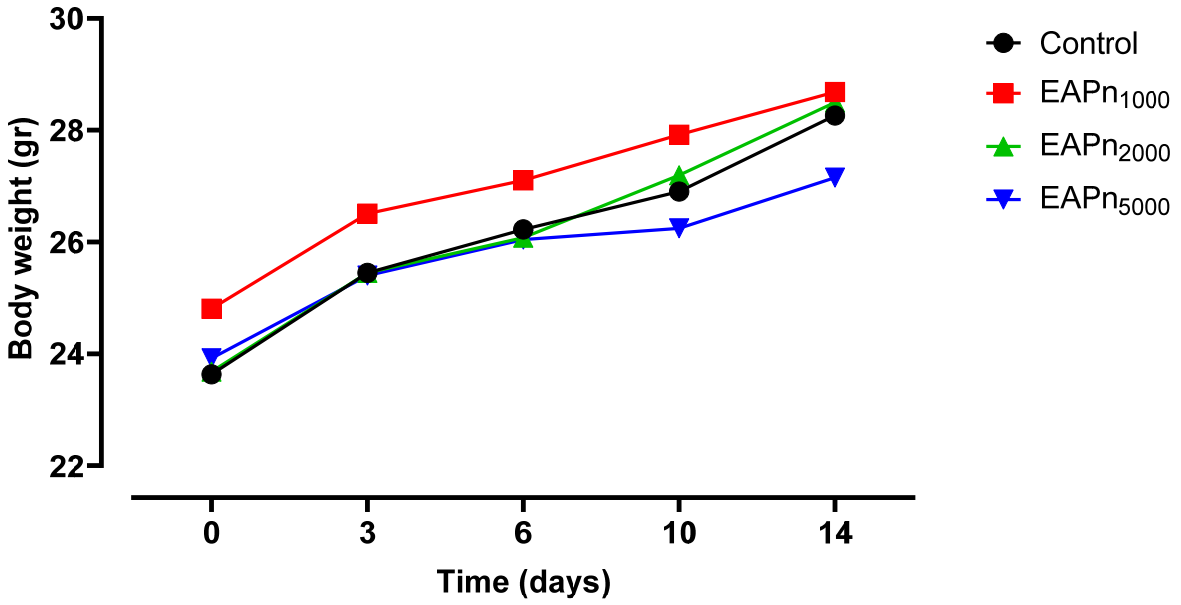


Figure 1. Change in body mass of mice after single oral administration of doses 1000, 2000 and 5000 mg / kg of EAPn.

3.2 Dose-response effects of EAPn on glycemia of normoglycemic rats

The effects of oral administration at doses of 300, 400 and 500 mg / kg BW of EAPn on the basal glucose levels of normoglycemic rats are shown in Figure 2.

The basal values of the fasting glycemia of the rats, measured before the different administrations, showed no significant difference between the batches. They were in the order of 0.97 ± 0.03 g / L.

Rats that received the 300 mg / kg bw dose of EAPn from the drug recipe showed an insignificant (P> 0.05) drop in blood glucose. The 400 mg / kg BW dose of EAPn resulted in a significant drop (P <0.05) in blood glucose from 0.97 g / L to 0.75 g / L, i.e. a drop of 22.68% after 180 minutes. The 500 mg / kg BW dose of EAPn resulted in a greater drop in blood sugar from 0.67 g / L to 0.97 g / L, i.e. a reduction of 30% after 180 minutes.

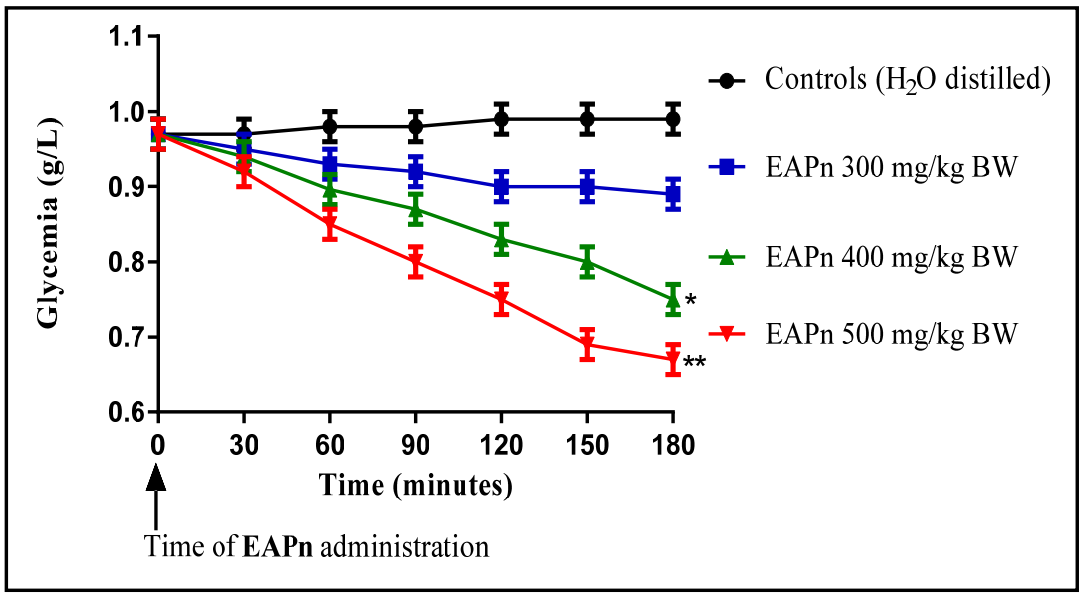


Figure 2. Dose-response effect of EAPn on the glycemia of normoglycemic rats.

* P <0.05 (significant difference) ** P <0.01 (very significant difference) in comparison to the control group

4. Results

Oral administration of the test substances resulted in decreased motor activity and drowsiness in the mice for an hour of time. This could be due to the anesthetic and analgesic effect of the two alkaloids akuammine and akuammidine present in the extract (Menzies et al., 1998). The LD50 of oral administration of EAPn was greater than 5000 mg / Kg BW. This extract is therefore non-toxic through oral application and does not cause general deterioration in mice because their weight remained constant. Indeed, Koffi et al. still found similar results in Ivory Coast with seed decoction resulting in LD50 greater than 3000 mg / kg in mice (Koffi, Emma and Stephane, 2014). In Nigeria, methanolic extracts of seeds and fruits in rats showed slight toxicity with an LD50 of 948.68 and 1364.91 mg / kg respectively (Erharuyi, Falodun and Langer, 2014). An LD50 of 707.1 mg / kg was obtained in the Olufunsho study with the aqueous extract of the seed (Olufunsho et al., 2019). In a study in Tanzania, the seed extract of P. nitida showed moderate toxicity in larvae with an estimated LD50 of 18.3 µg / ml (Moshi et al., 2010). These differences may be due to variations in the chemical composition of species of P. nitida from one country to another.

The pharmacological study of the effects of EAPn on blood glucose shows that this extract, administered orally to rats at doses greater than or equal to 400 mg / kg BW, induces dose-dependent hypoglycemia. Doses below 400 mg / kg BW have no effect on blood glucose. Similar results were found by Placide and Méa with extracts of P. nitida (Apocynaceae) and Justicia secunda (Acanthaceae) respectively administered to rats (Mea et al., 2017; Placide et al., 2018). Therefore, AEPn at dose of 400 mg / kg BW lowered blood glucose significantly by 13.18% (** P <0.01). And dose of 500 mg / kg BW results in a greater decrease, by 21.97% (** P <0.01).

References

- Akabassi, G. C. et al. (2020) 'Economic value, endogenous knowledge and distribution of Picralima nitida (Stapf) T. Durand and H. Durand in Africa', AAS Open Research, 3, p. 29.
- Erharuyi, O., Falodun, A. and Langer, P. (2014) 'Medicinal uses, phytochemistry and pharmacology of Picralima nitida (Apocynaceae) in tropical diseases: A review', Asian Pacific Journal of Tropical Medicine. Hainan Medical College, 7(1), pp. 1–8.
- Koffi, N., Emma, A. and Stephane, D. (2014) 'Evaluation of Picralima nitida acute toxicity in the mouse', International Journal of Research in Pharmacy and Science, 4(3), pp. 18–22.
- Koffi, N., Konan Édouard, K. and Kouassi, K. (2009) 'Ethnobotanical Study of Plants Used to Treat Diabetes, in Traditional Medicine, by Abbey and Krobou People of Agboville (Côte-d'Ivoire)', American Journal of Scientific Research, 2009(4), pp. 45–58.
- Mea, A. et al. (2017) 'Hypoglycaemiant and anti-hyperglycaemiant effect of Juscticia secunda m. vahl (Acanthaceae) on glycaemia in the wistar rat', International Journal of Development Research, 7(6), pp. 13178–13184.
- Menzies, J. R. W. et al. (1998) 'Opioid activity of alkaloids extracted from Picralima nitida (fam. Apocynaceae)', European Journal of Pharmacology, 350(1), pp. 101–108. doi: 10.1016/S0014-2999(98)00232-5.
- Moshi, M. J. et al. (2010) 'Brine shrimp toxicity of some plants used as traditional medicines in Kagera Region, north western Tanzania', Tanzania Journal of Health Research, 12(1), p. 7.
- NyunaÏ, N. and Njifutié, N. (2011) 'Picralima nitida (Stapf) T.Durand & H.Durand', in Schmelzer, G. . and Gurib-Fakim, A. (eds) PROTA (Plant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique tropicale). Wageningen, Netherlands.
- Olufunsho, A. et al. (2019) 'Toxicological evaluation of Picralima nitida in rodents', Journal of Ethnopharmacology. Elsevier Ireland Ltd, 236(March), pp. 205–219.
- Placide, E. A. et al. (2018) 'Effect of Picralina nitida on the glycemia and intestinal absorption of glucose in rat', GSC Biological and Pharmaceutical Sciences, 5(3), pp. 106–114.
- Tra Bi, F. et al. (2008) 'Études de quelques plantes thérapeutiques utilisées dans le traitement de l'hypertension artérielle et du diabète : deux maladies émergentes en Côte d'Ivoire', Sciences & Nature, 5(1), pp. 39–48.
- Yeboua, A., Kouakou, F. and Kamagate, A. (2016) 'Contribution de la Médecine Traditionnelle Ivoirienne dans le Traitement de l ' Obésité et du Diabète [Contribution of Ivorian Traditional Medicine in the Treatment of Obesity and Diabetes]', International Journal of Innovation and Applied Studies, 18(4), pp. 1159–1166.

Phytoplankton of Zab River in Northern Iraq

Gunes Pala[1], Metin Caglar[1], Rzgar Rashid[1*], Zeliha Selamoglu[2]
[1]Department of Fundamental Science, Faculty of Fisheries, Firat University, Elazig, Turkey
[2]Department of Medical Biology, Faculty of Medicine, Nigde Ömer Halisdemir University, Nigde, Turkey
[3]Department of Medical laboratory science, College of Science Knowledge University Erbil Iraq
rsgarfaruq91@gmail.com

Abstract: In this study, phytoplanktonic algae collected on a seasonal basis in 2018-2019 from the stations selected in Barzan region of Iraq and their seasonal changes were analyzed. During the study, a total of 47 taxa, 7 belonging to Cyanophyta, 12 to Chlorophyta, 2 to Euglenophyta, 3 to Dinophyta and 23 to Bacillariophyta, were recorded. In all stations, algae varied in terms of their frequency of appearance and numbers of individuals.
Keywords: Zab River, Iraq, Phytoplankton

1. Introduction

Rapidly increasing world population and the desire of humankind to achieve better standards of living cause pressure on natural resources. As a result of this pressure, ecological balance is deteriorating day by day. Environmental problems arising from the deterioration of ecological balance are among the most important issues of today and tomorrow waiting to be solved (Yorulmaz, 2006). For determination of the trophic level and biological productivity of surface water resources, the condition of organism communities in the pelagic and benthic regions of these ecosystems is of high importance. Today, plankton are defined as organisms which float freely in water, have no or limited motion ability, and therefore are passively moved around by the water. Plankton is a plural word and the singular noun to refer to a planktonic organism is plankter or planktont (Özel, 2008). Planktonic organisms are biologically divided into two as phytoplankton and zooplankton (Cirik and Gökpınar, 2006). Phytoplankton are organisms which have chlorophyll in their cells, are simple-structured, can be single- or multi-celled, are mostly microscopic, range from a few microns to several hundred microns in size. Phytoplanktonic algae are also called microalgae because of their size (Şahin and Akyurt, 2010). Plankton (phyto and zooplankton), pleuston and nekton communities are present in the pelagic region while phyto and zoobenthos communities are present in the benthic region. Among all these communities, phytoplankton and phytobenthos are the ones mostly used in identification of the biological productivity. And the most important members of these two communities are algae.

Streams contain various species and numbers of living beings according to their ecological conditions. In recent years, algae have been widely used in determination of the water quality of streams (Eloranta and Kwandras, 2004). Also in Turkey, the number of water quality studies in which algae are used as indicators has been increasing in recent years (Barlas, 1995).

In determination of the biological productivity of surface water resources, investigation of algae, which are the most important members of phytoplankton and phytobenthos as the primary producers in waters among all organisms, is of particular importance (Whitton and Kelly, 1995). Numerous scientific studies on algae (Kobbia et al., 1991; Al-Saadi et al., 2000; Vasconcelos and Cerqueria, 2001; Domitrovic, 2002; Soylu and Gönülol, 2003; Marvan et al., 2004; Sarmento et al., 2006; Hassan et al., 2008; Piirsoo et al., 2008; Sönmez et al., 2017) were carried out in rivers and lakes around the world.

Some of the studies carried out in Zab River are as follows:

Shekha (2009) investigated the effect of abiotic factors on phytoplankton density in Zab River (Khabat region-Erbil, Iraq).

Luay (2010) analyzed the seasonal changes of zooplankton biomass in the Great Zab River (Iraq), along with physico-chemical properties.

Inland water bodies of Iraq cover about 5% of the country’s surface. They are very important for fishery economics, irrigation of agricultural areas, and human consumption as drinking water and for industrial use (Al-Lami et al. 1996).

In general, some studies were published on phytoplankton ecology, its identification and biodiversity in southern and central Iraq including various water ecosystems of the country.

Bulut et al. (2019) examined the seasonal changes of zooplankton in Zap River.

The aim of this study, which was carried out in the rivers in Barzan region of Iraq, is to contribute to the formation of the freshwater algal database.

2. Material And Method

Great Zab River is one of the main tributaries of the Tigris, and it flows 390 km down through Turkey, which is its original source, towards northern Iraq. It is the Tigris’s one of the largest tributaries contributing to its flow volume. It is a source providing

irrigation, drinking, fishing, recreation and water supply for many settlements on its course. While its summers are dry and warm, its winters are cold (URL).

In this research area, phytoplankton samples were collected on a seasonal basis between 2018-2019 from the stations selected in Zab River. The samples were collected by using a plankton net and were put into glass jars of 250 mL which were sterilized before. The samples collected with the help of a plankton net were used in the identification of the planktonic algae and preparation of the permanent preparates of the diatom samples. Due to the fact that the plankter number per unit volume of water was very low or generally no plankter was detected, a large amount of sample water was concentrated by centrifuge method. Bacillariophyta members were identified with the permanent preparates. The permanent preparates were prepared by boiling certain volumes of samples in a mixture of concentrated sulphuric acid and nitric acid (1:1, v/v). Some of the neutralized samples were taken to bottles labelled before. While the permanent preparates were being prepared, one drop of the suspension composed of the diatom shells was taken and applied on the slide, and then it was left to dry. After some amount of entellan was dripped on these dried slides, the lamellae were closed with the help of a forceps. For the identification of the diatom samples, a Nikon-brand research microscope was used and Germain (1981), Hustedt (1985), Krammer and Lange-Bertalot (1986, 1988, 1991a, 1991b), Patrick and Reimer (1966, 1975), and Prescott (1982) were benefited from. For the identification of the algae other than diatoms, on the other hand, Prescott (1982), Desikachary (1959), Smith (1950), and John et al. (2002) were made use of.

The coordinates of the selected stations from Zab River, which is within the Iraq borders, are shown in table 1.

Table 1. Coordinates of the stations selected in Zab River (Iraq)

Stations		
1. Station	37º 01' 0.4'' N	43º 50' 13'' E
2. Station	36º 56' 15'' N	43º 59' 36'' E
3. Station	36º 52' 63'' N	44º 20' 19'' E
4. Station	36º 51' 40'' N	44º 07' 12'' E
5. Station	36º 51' 54'' N	44º 04' 15'' E

6. station	36º 47' 36" N	44º 15' 42" E
7. station	36º 38' 23" N	44º 11' 29" E
8. station	36º 56' 15" N	43º 38' 0.5" E

The Google earth photo of the stations determined in Zab River is shown in figure 1.

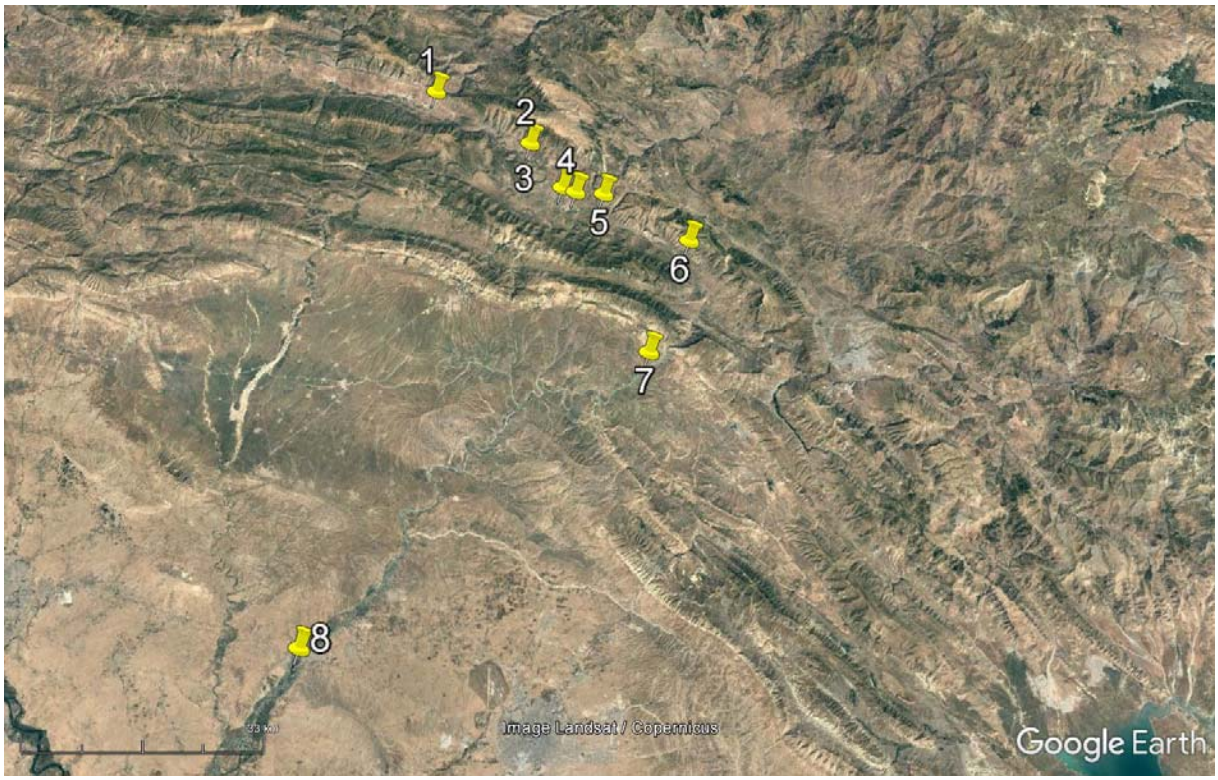


Figure 1. Stations selected from Zab River in Northern Iraq (URL).

3. Results

The availability of the phytoplanktons recorded at the stations selected from Zab River in Northern Iraq is shown in table 2.

Table 2. The availability of the phytoplanktons recorded at the stations selected from Zab River in Northern Iraq

Taxa								
Cyanophyta	1.station	2.station	3.station	4.station	5.station	6.station	7.station	8.station
Trichormus variabilis (Kütz ex Bornet&Flahault) Komarek& Anagnostidis			+					
Lyngbya majuscula Harvey ex Gomont		+	+		+		+	+
Lyngbya martensiana Meneghini ex Gomont	+	+	+		+	+	+	+
Merismopedia tenuissima Lemmermann			+	+		+	+	
Oscillatoria tenuis C. Agardh ex Gomont	+	+	+		+	+	+	+
Microcoleus autumnalis (Gomont) Strunecky, Komarek& J.R. Johansen								+
Spirulina sp. Turpin ex Gomont		+	+				+	
Chlorophyta								
Ankistrodesmus falcatus (Corda) Ralfs			+	+				
Chaetomorpha linum (O.F. Müller) Kütz.							+	
Cladophora glomerata (Linnaeus) Kütz.		+	+	+	+	+		
Closterium kuetzingii Brebisson			+					
Cosmarium botrytis Meneghini ex Ralfs				+				
Mougeotia capucina C. Agardh	+	+				+		
Pseudopediastrum boryanum (Turpin) E. Hegewald		+						
Spirogyra gracilis Kütz.	+		+	+	+	+	+	+
Spirogyra pratensis Transeau						+		

Stigeoclonium tenue (C.A. Agardh) Kütz		+						
Ulothrix zonata (F. Weber&Mohr) Kütz.			+					+
Zygnema carinatum Taft						+		
Euglenophyta								
Euglena gracilis G.A. Klebs								+
Trachelomonas dubia Svirenko								+
Dinophyta								
Protoceratium reticulatum (Clapareck&Lachmann) Bütschli			+			+		
Phalacroma oxytoxoides (Kofoid) F.Gomez, P.Lopez-Garcia& D. Moreira						+		
Peridinium spiniferum Claparède & Lachmann	+			+				
Bacillariophyta								
Achnanthes longipes C. Agardh						+		
Achnanthidium minutissimum (Kütz.) Czarnecki						+		+
Amphora affinis Kütz.								+
Amphora ovalis (Kütz.) Kütz.			+					
Aulacoseria distans (Ehr.) Simonsen			+					
Cocconeis placentula Ehr.			+					
Cymbella affinis Kütz.	+		+					
Cymbella cistula (Ehr.) O. Kirchner		+						
Cymbella cymbiformis C.Agardh	+	+	+		+			
Encyonema gracile Rabenhorst								+

Encyonema ventricosum (C.Agardh) Grun.			+					
Diatoma elongata (Lyngbye) C.Agardh			+					
Gomphonema angustatum (Kütz.) Rabenhorst		+	+		+			
Gomphonema parvulum (Kütz.) Kütz.	+	+	+				+	
Gyrosigma acuminatum (Kütz.) Rabenhorst	+				+			
Navicula cryptocephala Kütz.			+					+
Sellaphora pupula (Kütz.) Mereschkovsky	+	+	+					+
Navicula trivialis Lange Bertalot			+					
Nitzschia amphibia Grun.	+							
Nitzschia sigmoidea (Nitzsch.) W. smith			+					
Tryblionella hantzschiana Grun.			+					
Ulnaria acus (Kütz.) Aboal		+	+		+			
Ulnaria ulna (Nitzsche) Compere	+	+	+	+	+	+	+	+

According to table 2, the taxon recorded at all of the stations was Ulnaria ulna. Trichormus variabilis and Closterium kuetzingii species were recorded only at the 3rd station; Microcoleus autumnalis, Euglena gracilis, Trachelomonas dubia, Amphora affinis and Encyonema gracile were recorded only at the 8th station; Cosmarium botrytis and Diatoma elongata were recorded only at the 4th station; Pseudopediastrum boryanum and Stigeoclonium tenue were recorded only at the 2nd station; and Spirogyra pratensis, Zygnema carinatum, Phalacroma oxytoxoides and Achnanthes longipes were recorded only at the 6th station.

Table 3. Availability of the algae recorded at the first station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis	+	+	+	+
Lyngbya martensiana			+	
Chlorophyta				
Spirogyra gracilis		+		
Mougeotia capucina			+	
Dinophyta				
Peridinium spiniferum	+			
Bacillariophyta				
Cymbella affinis			+	
Cymbella cymbiformis			+	
Gomphonema parvulum			+	
Gyrosigma acuminatum			+	
Sellaphora pupula	+		+	
Nitzschia amphibia	+			
Ulnaria ulna	+	+	+	+

Considering the algae recorded at the first station, it is observed that the most taxa were recorded in autumn while the least taxa were recorded in winter when the light and temperature decreased.

Table 4. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the second station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis	+	+	+	+
Lyngbya martensiana	+			
Lyngbya majiscula			+	
Spirulina sp.		+		
Chlorophyta				
Stigeoclonium tenue		+		
Cladophora glomerata		+		
Pediastrum boryanum			+	
Mougeotia capucina	+			
Bacillariophyta				
Cymbella cistula	+			
Cymbella cymbiformis		+		
Gomphonema angustatum	+		+	
Gomphonema parvulum			+	
Sellaphora pupula	+		+	+
Ulnaria acus	+			
Ulnaria ulna	+	+	+	+

Considering the algae recorded at the second station, it is observed that the most taxa were recorded in spring, summer, and autumn while the least taxa were recorded again in winter.

Table 5. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the third station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis	+		+	+
Lyngbya martensiana	+		+	
Lyngbya majuscula			+	
Trichormus variabilis			+	
Merismopedia tenuissima			+	
Spirulina sp.	+			
Chlorophyta				
Cladophora glomerata	+			
Spirogyra gracilis	+	+		
Ulothrix zonata	+			
Closterium kuetzingii			+	
Ankistrodesmus falcatus			+	
Dinophyta				
Protoceratium reticulatum		+		

Bacillariophyta				
Aulacoseria distans			+	
Amphora ovalis			+	
Cocconeis placentula	+			
Cymbella affinis			+	
Cymbella cymbiformis			+	
Encyonema ventricosum			+	
Diatoma elongata		+	+	
Gomphonema angustatum			+	
Gomphonema parvulum			+	
Navicula cryptocephala			+	
Navicula trivialis			+	
Sellaphora pupula			+	
Nitzschia sigmoidea		+		
Tryblionella hantzschiana		+	+	
Ulnaria ulna	+	+	+	+
Ulnaria acus			+	

Considering the algae recorded at the third station, it is observed that the most taxa were recorded in autumn while the least taxa were recorded in winter.

Table 6. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the fourth station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Merismopedia tenuissima			+	+
Chlorophyta				
Spirogyra gracilis		+		
Ankistrodesmus falcatus		+		
Cosmarium botrytis		+		
Cladophora glomerata		+		
Dinophyta				
Peridinium spiniferum			+	
Bacillariophyta				
Ulnaria ulna		+	+	+

Considering the algae recorded at the fourth station, it is observed that the most taxa were recorded in summer while the least taxa were recorded in spring.

Table 7. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the fifth station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis			+	
Lyngbya martensiana			+	+
Lyngbya majuscula			+	

Chlorophyta				
Cladophora glomerata	+	+		
Spirogyra gracilis	+			
Bacillariophyta				
Ulnaria ulna	+	+	+	
Ulnaria acus		+		
Cymbella cymbiformis		+		
Gomphonema angustatum		+	+	
Gyrosigma acuminatum		+		

Considering the algae recorded at the fifth station, it is observed that the most taxa were recorded in summer and autumn while the least taxa were recorded in winter.

Table 8. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the sixth station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis			+	
Lyngbya martensiana	+		+	
Merismopedia tenuissima				+
Chlorophyta				
Cladophora glomerata	+			
Spirogyra gracilis	+	+		+

Spirogyra pratensis				+
Zygnema carinatum		+		
Mougeotia capucina				+
Dinophyta				
Protoceratium reticulatum		+		
Phalacroma oxytoxoides		+		
Bacillariophyta				
Ulnaria ulna	+	+		+
Achnanthes longipes		+		
Achnanthidium minutissimum		+		+

Considering the algae recorded at the sixth station, it is observed that, contrary to the other stations, the most taxa were recorded in summer and winter while the least taxa were recorded in autumn.

Table 9. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the seventh station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis	+			+
Lyngbya martensiana	+		+	
Lyngbya majuscula	+			

Merismopedia tenuissima			+	
Spirulina sp.		+		
Chlorophyta				
Spirogyra gracilis	+	+		+
Chaetomorpha linum		+		
Bacillariophyta				
Ulnaria ulna	+	+	+	+
Gomphonema parvulum		+		

Considering the algae recorded at the seventh station, it is observed that the most taxa were recorded in spring and summer while the least taxa were recorded in autumn and winter.

Table 10. Availability of the phytoplanktonic algae recorded at the eighth station on a seasonal basis

Taxa	Spring	Summer	Autumn	Winter
Cyanophyta				
Oscillatoria tenuis			+	+
Lyngbya martensiana	+			+
Lyngbya majuscula	+		+	
Microcoleus outumnalis	+		+	
Chlorophyta				
Spirogyra gracilis	+			
Ulothrix zonata	+			

Euglenophyta				
Euglena gracilis	+			
Trachelomonas dubia		+		
Bacillariophyta				
Ulnaria ulna	+	+	+	+
Sellaphora pupula	+			
Amphora affinis		+		
Encyonema gracile		+		
Navicula cryptocephala		+		
Achnanthes minutissimum				+

The findings at the eighth station showed similarity with those of the seventh one.

4. Discussion And Conclusion

In this study, eight stations were selected in order to identify the planktonic algae of Zab River within the borders of Iraq and phytoplankton samples were collected from these stations in 2018-2019 on a seasonal basis. During the study, a total of 47 taxa were identified, 23 belonging to Bacillariophyta, 7 belonging to Cyanophyta, 12 belonging to Chlorophyta, 2 belonging to Euglenophyta, and 3 belonging to Dinophyta.

A total of 12 taxa belonging to algal divisions at the first station, 15 at the second station, 28 at the third station, 7 at the fourth station, 10 at the fifth station, 13 at the sixth station, 9 at the seventh station, and 14 at the eighth station were recorded. While the most taxa were recorded at the third station, the least taxa were recorded at the fourth station. The fact that the third station was selected from the area close to agricultural land and its richness in nutrient salts increased the number of taxa.

Bacillariophyta (Diatoms) were observed to be the most important algae of Zab River in terms of number of species and frequency of appearance. The fact that Ulnaria ulna

appeared at all stations in Zap River shows that this diatom is cosmopolitan and can grow in all seasons. This finding is also supported by other studies. It was found that Ulnaria ulna among the common species in Murat River was common in the phytoplanktonic community of Yeşilırmak River (Soylu and Gönülol, 2003) and Kirmir Creek (Açıkgöz, 1997); the species Cymbella affinis and Ulnaria ulna were common in the phytoplanktonic community of Aksu Creek (Ertan and Morkoyunlu, 1998), Meram Creek (Yıldız, 1984), Aras River (Altuner, 1988) and Karasu River (Altuner and Gürbüz, 1989); the species Ulnaria ulna and Cymbella affinis were common in the phytoplanktonic community of Tunca River (Öterler, 2003).

Also in studies carried out in rivers abroad (Round, 1973), it was reported that Navicula, Nitzschia and Cymbella were rich in their number of taxa in the algal flora of rivers. Furthermore, Chessman (1986) noted that the species Navicula and Nitzschia were cosmopolitan, supporting the finding that these are common diatoms in lakes and rivers. In this study carried out in Zab River, Cymbella (3 taxa), Navicula and Nitzschia (2 taxa) species were generally found at all stations. On the other hand, in spite of the fact that the species Fragilaria and Navicula were reported to be dominant diatoms in some rivers (Round, 1973), in this study, Fragilaria species were not recorded. Round (1973) stated that diatoms grow well in phytoplankton in early spring and summer, and they show less growth during the period between July-October. The finding of this researcher is supported, though to a small extent, by the fact that the increase in the number of species of the diatoms at all stations in Zab River was generally higher in summer when compared to the other two seasons. It is thought that besides temperature and light intensity, also some other factors have effect on the growth of the diatoms considering the fact that while some of the diatom species (Ulnaria ulna) appear and grow well in every season, some of them do so in autumn and winter.

Furthermore, the algal taxa Pseudopediastrum boryanum and Stigeoclonium tenue were recorded only at the second station; Trichormus variabilis, Closterium kuetzingii and Diatoma elongata species only at the third station; Cosmarium botrytis only at the fourth station; Spirogyra pratensis, Zygnema carinatum, Phalacroma oxytoxoides and Achnanthes longipes only at the sixth station; and Microcoleus autumnalis, Euglena gracilis, Trachelomonas dubia, Amphora affinis and Encyonema gracile only at the eighth station. The existence of some algal species only in one community points to the fact that these algae have specific characteristics in terms of appearance. This

suggests, due to the fact that the majority of algal species show specific characteristics by appearing in one or two samples during the study, the results can be misleading, especially in the case that the selective characteristics shown by these algae when they appear are generalized. It is a well-known fact that the identification of these specific characteristics shown by algae in their appearance is possible only through long-term research.

Differences were observed in seasonal distribution of algal species recorded in Zab River. In general, the increase in the number of species was remarkable in spring and summer. This is the first study devoted to the identification of the algae in Zab River and it is believed to contribute to the formation of the algal database.

References

- Açıkgöz, İ., 1997. Kirmir Çayı Diyatomeleri Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Al-Lami, A.A, Al-Saadi, Hussain, A., 1996. Algal ecology and composition in the Garmat ali river, Iraq, Rivert Research and Applications, Volume 12, Issue 1, 1-126 p.
- Al-Saadi, H.A., Kassim, T.I., Al-Lami, A.A. and Salman, S.K., 2000. Spatial and seasonal variations of phytoplankton populations in the upper region of the Euphrates River, Iraq, Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters, 30, 83-90.
- Altuner, Z. ve Gürbüz, H., 1989. Karasu (Fırat) Nehri Fitoplankton Topluluğu Üzerinde Bir Araştırma, İst.Üniv. Su Ürünleri Dergisi, 3, 151-176.
- Altuner, Z., 1988. A Study of the Diatom Flora of the Aras River, Nowa Hedwigia, 46, 255-263.
- Barlas M, 1995. Akarsu Kirlenmesinin Biyolojik ve Kimyasal Yönden Değerlendirilmesi ve Kriterleri, Doğu Anadolu Bölgesi II. Su Ürünleri Sempozyumu, Haziran 1995, Erzurum.
- Bulut, H., Rashid, R.F., Saler, S., 2019. The seasonal distribution of zooplankton in Zab River, North Iraq, 2 nd Int. Symposium on Limnology and Freshwater 57-65 s.

- Chessman, B.C., 1986, Diatom Flora of an Australian River System: Spatial Patterns and Environmental Relationships. Freshwater Biology, 16, 805-819.
- Cirik, S., Gökpınar Ş., 2006. Plankton Bilgisi ve Kültürü, Ege ÜniversitesiYayınları, Su Ürünleri Fakültesi Yayın No:47, Bornova- İzmir.
- Desikachary, T.V., 1959. Cyanophyta, Indian councıl of agrıcultural research, New Delhi, 683 p.
- Domitrovic, Y.Z., 2002. Structure and Variation of the Paraguay River Phytoplankton in Two Periods of Its Hydrological Cycle, Hydrobiologia, 472, 177–196.
- Eloranta P, Kwandrans J, 2004. Indicator value of freshwater red algae in running waters for water quality assessment, International Journal of oceanography and Hydrobiology, 32: 47-54.
- Ertan, Ö.O. and Morkoyunlu, A., 1998. The Algae Flora of Aksu Stream (Isparta-Turkey), Tr. J.of Botany, 22, 239-255.
- Germain, (1981). Flora Des Diatomees Diatomophycees. Societye Nouvelle Des Editions Boubee, Paris.
- Hassan, F.M., Kathim, N.F. and Hussein, F.H., 2008. Effect of Chemical and Physical Properties of River Water in Shatt Al-Hilla on Phytoplankton Communities, E-Journal of Chemistry, 5, 323-330.
- Hustedt, F., 1985. Bacillariophyta (Diatome) Heft. 10 in Pascher, Die Susswasser Flora Mitteleuropas, Gustav Fisher Pub. Jena Germany.
- John, D.M., Whitton, B.A., Brook, a.J., 2002. The Freshwater algal Flora of the British ısles. An Identification Guide to Freshwater and Terrestrial algae. Cambridge University Press and the Nastural History Museum, Cambridge. 702 p. Diatoms are excluded.
- Kobbia, I.A., Hassan, S.K.M. and Shoulkamy, M.A., 1991. Dynamics of Phytoplankton Succession in the River Nile at Minia (Upper Egypt); As Influenced by Agricultural Runoff, Journal of Islamic Academy of Sciences, 4, 234-241.
- Krammer, K. and Lange-Bertalot, H., (1986). Bacillariophyceae. I. Teil: Naviculaceae in Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. and Mollenhauer, D. (eds) Süsswasser flora von Mitteleuropa, Band 2/1. Gustav Fischer Verlag: Stuttgart, New York, 876p.

- Krammer, K. and Lange-Bertalot, H., (1988). Bacillariophyceae. II. Teil: Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae in Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. and Mollenhauer, D. (eds) Süsswasser flora von Mitteleuropa, Band 2/2. VEB Gustav Fischer Verlag: Jena. 596p.
- Krammer, K. and Lange-Bertalot, H., (1991a). Bacillariophyceae. III. Teil: Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae, in Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. and Mollenhauer, D. (eds) Süsswasser flora von Mitteleuropa, Band 2/3. Gustav Fischer Verlag: Jena. 576p.
- Krammer, K. and Lange-Bertalot, H., (1991b). Bacillariophyceae. IV. Teil:Achnanthaceae, Kritische Erganzungen zu Navicula (Lineolatae) und Gomphonema, Gesamtliteraturverzeiichnis Teil I-IV. in Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. and Mollenhauer, D. (eds) Süsswasser flora von Mitteleuropa, Band 2/4. Gustav Fischer Verlag: Jena. 437p.
- Luay A. A., 2010. Seasonal variation in physico-chemical properties and zooplankton biomass in Greater Zab River –Iraq, Jordan Journal of Biological Sciences, 3(3),115-120.
- Marvan, P., Hetesa, J., Hindak, F. and Hindakowa, A., 2004. Phytoplankton of the Morava River in the Czech Republic and Slovakia: Past and Present, Oceanological and Hydrobiological Studies, 33, 41-60.
- Öterler, B., 2003. Tunca Nehri Fitoplanktonu ve Su Kalitesi ile Olan İlişkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Özel, İ., 2008. Planktonoloji 1, Ege Üniversitesi Yayınları, Su Ürünleri Fakültesi Yayın No:56, Bornova- İzmir.
- Patrick, R. and Reimer, C. W., 1966. The Diatoms of The United States, Exclusive of Alaska and Hawaii. Monographs of the Academy of National Sciences of Philadelphia no: 13. Pennsylvania, U. S. A. 688 pp.
- Patrick, R. and Reimer, C. W., 1975. The Diatoms of The United States. Volum II. Acad. Sci. Philadelphia.
- Piirsoo, K., Pall, P., Tuvikene, A. and Viik, M., 2008. Temporal and Spatial Patterns of Phytoplankton in a Temperate Lowland River (Emajögi, Estonia), Journal of Plankton Research, 30, 1285-1295.
- Prescott, G.W., 1982. Algae of the Western Great Lakes Area, Otto Koeltz Science Pub. Koenigstein, 977p.

- Round, F. E., 1973. The Biology of The Algae, Edward Arnold, London.
- Sarmento, H., Isumbisho, M and Descy, J.P., 2006. Phytoplankton Ecology of Lake Kivu (Eastern Africa), Journal of Plankton Research, 28, 815-829.
- Shekha, A.Y., 2009. Abiotic Factors and Their Influences on Phytoplankton Density in Greater Zab River (Khabat subdistrict-Erbil, Iraq).Zanco Journal Vol.21 (NO.2) P.71-80.
- Smith, G.M., 1950. The Freshwater Algae of the United States. McGraw-Hill Book Company, Newyork, 719 p.
- Soylu, E.N. and Gönülol, A., 2003. Phytoplankton and Seasonal Variations of the River Yeşilırmak, Amasya, Turkey, Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 3, 17-24.
- Sönmez, F., Güneş, S., Özbey, N., Şeker, T. ve Arısoy, G., 2017. “Nazik Gölü fitoplanktonunun mevsimsel dağılımları”. Journal of Aquaculture Engineering and Fisheries Research, Vol. 3, Issue 4, pp 219-235.
- Şahin, Y., Akyurt, İ., 2010. Planktonlar ve Fotobiyoreaktörler, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, Bölüm 1, Sayı 2, Sayfa 83-92.
- URL. www. google. com.tr
- Vasconcelos, V.M. and Cerqueira, M., 2001. Phytoplankton Community of River Minho (İnternational Section), Limnetica, 20, 77-83.
- Whitton, B. A. and Kelly, M. G., 1995. Use of Algae and Other Plants for Monitoring Rivers. Australian J. Ecol., 20, 45-56.
- Yıldız, K., 1984. Meram Çayı Alg Toplulukları Üzerinde Araştırmalar, Kısım I-Fitoplankton Topluluğu, Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, 3, 213-217.
- Yorulmaz, B., 2006. Eşen Çayı (Kocaçay) Su Kalitesinin Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Açıdan İncelenmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

A Cytogenetic Study on Nannospalax Xanthodon in Adana (Kozan) Province

Tuncay Tuluk[1], İlkay Civelek[1], Cihan Düşgün[1], Teoman Kankılıç[1]
[1]Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Arts and Science, Department of Biotechnology, Nigde, Turkey
ilkaycivelek@ohu.edu.tr

Abstract: This study was carried out to explain the karyotypic characteristics of blind mole rat specimens captured from Kozan, Adana in Turkey. The chromosomes of the blind mole rat samples were stained and analyzed using traditional methods and then they were defined according to centromere positions by processing images of metaphase cells. The karyotype of blind mole rats revealed Nannospalax xanthodon with 2n = 46 chromosomes and fundamental number of chromosomal arms NF=68 and the number of autosomal arms NFa = 64. X chromosome was found as metacentric and, 10 pairs of the autosomal chromosomes were found metacentric/submetacentric, 12 pairs of autosomal chromosomes were defined as acrocentric. This study revealed the second described karyological record of N. xanthodon with 2n = 46 chromosome.
Key words: Nannospalax xanthodon, Adana, Kozan, karyotype

1. Introduction

The blind mole rats (Nannospalax) classified in Family Spalacidae Gray, 1821. The systematics and phylogeny of the family's genus and species have been a problem since its inception, and there is still no consensus among researchers (Savic and Nevo, 1990). Most of the studies on Anatolian blind mole rats consist of typological research focusing on a limited number of cases. In more comprehensive studies, karyological and morphological features were mostly investigated.

The Anatolian blind mole rat has been widely analyzed using large collections, but morphological analyses have not taken into account the number of diploid chromosomes in the populations (Kıvanç, 1988, Topachevskii, 1969). Therefore, it is a matter of debate with which morphological species the populations with different diploid chromosome numbers will be represented and whether different chromosomal forms will be considered as different species. According to recent genetic studies, each chromosomal structure shows genetic variations at a distinct species-level (Arslan et al., 2010, Kandemir et al., 2012, Nevo et al., 1995).

The genus Nannospalax has lots of karyological distinction as compared to other rodents, with lots of different cytotype forms characterized by diploid chromosome number and additional karyotypic features (Topachevskii, 1969). The karyotype structure of blind mole rats belonging to the genus Nannospalax is remarkably variable between populations. The blind mole rats are supposed to be divided into more than 70 different chromosome races or cytotypes, which is very unusual among mammals. South-eastern Europe, the Middle East, and north-eastern Africa are home to species in this genus (Kankılıç et al., 2017). The most karyological variety is seen in three species of Turkey blind mole rats (N. xanthodon, N. ehrenbergi, and N. leucodon) (Kankılıç et al., 2017, Matur et al., 2013).

In Turkey blind mole rats, the diploid number of chromosomes ranges from 2n=36 to 60, while the fundamental number of chromosomal arms is between NF=66 and 92 (Sözen et al., 2015). On the other hand, the N. xanthodon genus, which is distributed

in almost all of Anatolia, is very interesting in that it contains 13 distinct cytotypes (2n = 36, 38, 40, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62) in terms of diploid chromosome number and some cytotypes (2n = 36, 38, 40, 44, 46) are endemic (Kryštufek and Vohralík, 2009). Different researchers identified N. xanthodon with various diploid chromosome in various locations in Turkey. In addition, the location (Adana) studied herein, previously researched and detected two karyotypes with chromosome numbers numbers of 2n=52 and 2n=56 NF=72 in Adana province (Sözen et al., 2015).

The aim of this study was to explain the karyotypic characteristics of N. xanthodon species from Adana (Kozan) province, Turkey in order to fill some gaps in our understanding of karyological forms, distributional regions, and evolutionary patterns in Turkey.

2. Material and methods

The "Colchicine Hypotonic Citrate" procedure was used to research the karyotypes of the blind mole rat specimens collected in the field, according to a previously studied paper (Ford and Hamerton, 1956). Blood and tissue extracts were also taken from the samples and placed in a -80°C deep freezer. Karyotypes were prepared from bone marrow, and about 25-30 metaphase cells were stained completely.

Especially the cells were selected that were separate and distinct chromosomes to examine from each animal. The diploid number of chromosomes (2n), fundamental number of autosomal arms of NFa, and the total number of chromosomal arms (NF), metacentric (m), acrocentric (a), and submetacentric (sm) were determined with the help of image recognition tools which align chromosomes and group them together.

3. Results

The study showed that two samples captured in Kozan district belong to the N. xanthodon species population. The karyotype of 2n = 46 NF = 68 and NFa = 64 was determined by karyological analysis of the blind mole rat specimens obtained from Adana (Kozan - Göller Plateau and Ardıç Plateau) populations. The X chromosome was defined as metacentric. 10 pairs of the autosomal chromosomes were determined metacentric/submetacentric, 12 pairs of the other autosomal chromosomes were defined as acrocentric (Figure 1).

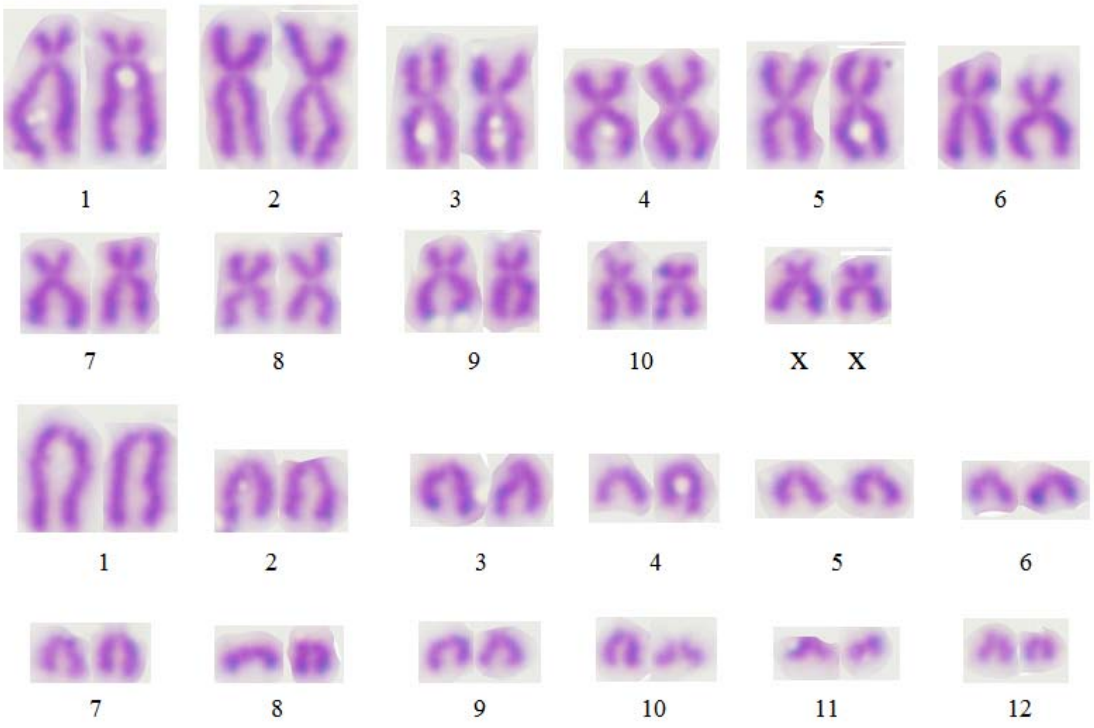


Figure 1. Karyotype of a female of 2n = 46 cytotype from Kozan

4. Conclusion

The purpose of the study to describe karyotypic characteristics of two female blind mole rat species collected from Kozan, Adana. The 2n = 46 chromosomal form was identified in this study from the Adana (Kozan) locality. Ivanitskaya and others previously described the 2n = 56 NF = 72 and NFa = 68 cytotype belonging to the N. ehrenbergi species in Adana (Kozan) (Ivanitskaya et al., 1997). 2n = 46 cytotype was defined only from Osmaniye (Kadirli) by Arslan and others. They found the number of chromosome arm of the karyotype was NF=66 (Arslan et al., 2014), in this research, we discovered that the number of chromosome arm was NF=68.

Population with this chromosomal form mostly live in high localities such as across the elevations in the Taurus Mountains, so they feed in an isolated habitat. This population does not have a very common haplotype. A gene flow between the Kadirli and Kozan localities is predicted in this population. Thus, the geographical distribution of the population which have this chromosomal form has also expanded. Besides, this study demonstrates the second karyological record of this chromosome form.

In order to discuss biological diversity in any geographical area, an accurate assessment of species distribution and taxonomic status is needed. This is the most important precondition for starting studies on biodiversity protection and environmental planning. As a result, determining the geographical distribution of variations in diploid chromosome forms and available cytotypes of the blind mole rat populations that have never been studied before would give correct information on the taxonomic status of these species in future studies.

References

- Arslan, A., Arısoy, A. and Zima, J. (2014). Comparison of the chromosome banding pattern in the 2n = 56 cytotypes of Nannospalax leucodon and N. xanthodon from Turkey. Scientific World Journal, 2014, pp. 1-7.
- Arslan, E., Gülbahçe, E., Arıkoğlu, H., Arslan, A., Bužan, E. V. and Kryštufek, B. (2010). Mitochondrial divergence between three cytotypes of the Anatolian Mole Rat, Nannospalax xanthodon (Nordmann, 1840). Zoology in the Middle East, 50(1), pp. 27-34.
- Ford, C. E. and Hamerton, J. L. (1956). A colchicine, hypotonic citrate, squash sequence for mammalian chromosomes. Stain Technology, 31(6), pp. 247-251.
- Ivanitskaya, E., Coskun, Y. and Nevo, E. (1997). Banded karyotypes of mole rats (Spalax, Spalacidae, Rodentia) from Turkey: a comparative analysis. Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research, 35(4), pp. 171-177.
- Kandemir, İ., Sözen, M., Matur, F., Kankılıç, T., Martínková, N., Çolak, F., Özkurt, S. Ö. and Çolak, E. (2012). Phylogeny of species and cytotypes of mole rats (Spalacidae) in Turkey inferred from mitochondrial cytochrome gene sequences. Folia Zoologica, 61(1), pp. 25-33.
- Kankılıç, T., Arslan, A., Şeker, P. S., Kankılıç, T., Toyran, K. and Zima, J. (2017). A new chromosomal race (2n= 44) of Nannospalax xanthodon from Turkey (Mammalia: Rodentia). Zoology in the Middle East, 63(3), pp. 181-188.
- Kıvanç, E. (1988). Türkiye Spalax'larının Coğrafik Varyasyonları. Ankara: Teksir-Daktilo-Fotokopi.
- Kryštufek, B. and Vohralík, V. (2009). Mammals of Turkey and Cyprus. Rodentia II: Cricetinae, Muridae, Spalacidae, Calomyscidae, Capromyidae, Hystricidae, Castoridae. Koper, Slovenia: Knjižnica Annales Majora.
- Matur, F., Çolak, F., Ceylan, T., Sevindik, M. and Sözen, M. (2013). Chromosomal evolution of the genus Nannospalax (Palmer 1903) (Rodentia, Muridae) from western Turkey. Turkish Journal of Zoology, 37, pp. 470-487.
- Nevo, E., Filippucci, M. G., Redi, C., Simson, S., Heth, G. and Beiles, A. (1995). Karyotype and genetic evolution in speciation of subterranean mole rats of the genus Spalax in Turkey. Biological Journal of the Linnean Society, 54(3), pp. 203-229.
- Savic, I. R. and Nevo, E. (1990). The Spalacidae: evolutionary history, speciation and population biology. Progress in clinical and biological research, 335, pp. 129-153.
- Sözen, M., Çolak, F., Sevindik, M. and Matur, F. (2015). Two new cytotypes and additional karyological records for blind mole rats, Nannospalax xanthodon and N. ehrenbergi (Mammalia, Rodentia) in Turkey. Folia Zoologica, 64(2), pp. 167-172.
- Topachevskii, W. A. (1969). Fauna of the USSR: mammals: mole rats, spalacidae. New Delhi, India: American Publication Company.

CHEMISTRY

Development of Molecular Imprinted Cryogel Membranes for Purification of Naringenin

Emel Demirtaş, Mehmet Odabaşi
Department of Chemistry, Aksaray University, Aksaray, Turkey
emeldemirtas88@gmail.com

Abstract: Naringenin that is an important naturally occurring flavonoid belongs to the flavanone subclass, and it is mostly found in citrus species, figs, tomatoes and other fruits belonging to the Smyrna type Ficus carica. It is also found in glycoside form.

Naringenin has a wide biological impact on health such as reducing of protein carbonylation and lipid peroxidation biomarkers, promoting of carbohydrate metabolism, increasing of antioxidant defense, cleaning of reactive oxygen species. It should not be forgotten that naringenin modulates the activity of the immune system, and has antioxidant and anti-inflammatory effects. Its anticarcinogenic effects have also been included in the literature regarding its contribution to DNA repair. It has also been included in the research results that Naringenin has an inhibitory effect on dang virus in connection with the antiviral effect of the molecule. In this study, a new molecular imprinted cryogel membranes have been developed for the fast and selective purification of the "naringenin" molecule, which has a wide range use in medicine and industry. During the studies, adsorption rates of cryogel at different concentrations and effect of medium pH on adsorption were determined. Maximum adsorption was observed at pH 5, and maximum adsorption amount was found as 28,3 mg/g.

Keywords: Naringenin, Cryogel, Molecular imprinting

Flavanon alt sınıfına ait, doğal olarak oluşan önemli bir flavonoid olan Naringenin, en çok narenciye türleri, incir, domates ve Smyrna tipi Ficus carica'ya ait diğer meyvelerde bulunur. Aynı zamanda glikozit formunda da bulunur.

Naringenin, protein karbonilasyonunun ve lipid peroksidasyon biyobelirteçlerinin azaltılması, karbonhidrat metabolizmasının teşvik edilmesi, antioksidan savunmasının artırılması, reaktif oksijen türlerinin temizlenmesi gibi sağlık üzerinde geniş bir biyolojik etkiye sahiptir. Naringenin'in bağışıklık sisteminin aktivitesini modüle ettiği, antioksidan ve antiinflamatuar etkileri olduğu unutulmamalıdır. Antikarsinojenik etkileri de DNA onarımına katkısı açısından literatüre dahil edilmiştir. Ayrıca Naringenin'in molekülün antiviral etkisi ile bağlantılı olarak dang virüsü üzerinde inhibe edici bir etkiye sahip olduğu araştırma sonuçlarına dahil edilmiştir.

Bu çalışmada, tıpta ve endüstride geniş bir kullanım alanı olan "naringenin" molekülünün hızlı ve seçici saflaştırılması için moleküler baskılı yeni bir kriyojel membranlar geliştirilmiştir. Çalışmalar sırasında farklı konsantrasyonlarda kriyojelin adsorpsiyon oranları ve ortam pH'ın adsorpsiyona etkisi belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 5'te gözlenmiş ve maksimum adsorpsiyon miktarı 28,3 mg/g olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Naringenin, Kriyojel, Moleküler baskılama

1. Introduction

Molecular recognition is based on the complexation between receptor and substrate, which Emil Fischer described as a "key and lock model" a century ago. The formation of this complex is the result of intramolecular interactions between the lock and complementary functional groups on the key and carriers prepared by "Molecular imprinting" method based on molecular recognition, and molecular recognition (among separation systems) is highly promising due to their high selectivity for the target molecule (Ersoy, 2018).

Molecular printing called smart polymers is a method of developing a new chromatographic material. Smart polymers are used to separate various ions and molecules from these various media with high selectivity, and expands its use in different applications. In molecular imprinting, the target molecule acts as a pattern that interacts with its environment, cross-linked monomers are arranged around the target molecule and polymerize together to form a mold-like layer. After polymerization, the target molecules are removed, and binding sites are formed for the target molecules. These regions are complementary in size, shape and location of functional groups (Odabaşı, 2005).

Cryogels are used in drug delivery process, and in the design of systems such as biosensors, thanks to their macroporous structure and rapid swelling kinetics. Recently, cryogels have been used in molecular imprinting techniques. To date, cryogels have been produced from different materials i.e., agarose, dextran, polyacrylamide, polyvinylalcohol, polydimethylcrylamide (Lozinsky et al., 1998; Plieva et al., 2005). Cryogels can be produced as cylinders, granules or discs as desired (Öncel, 2013).

Plants have been used by humans for various purposes such as food and medicine since ancient times. Most of the medicines currently available have been derived from natural sources. More than 25% of prescribed drugs worldwide are derived from plants, and 121 such active phytocomponents are used for different disorders (Patel, Kumar et al., 2011; Patel, Laloo et al., 2011). Large numbers of African and Asian populations rely on traditional medicines for primary healthcare. About 2-3 decades ago, most drugs were of vegetable origin (Patel, Prasad et al., 2011).

Naringenin (5,7,4'-trihydroxyflavanone, Fig. 1) is included in the class of flavonoids called flavanones. Flavanones are found in abundance in citrus fruits such as grapefruit (citrus paradisi) and orange (citrus sinensis). Naringenin and citrus flavanone hesperetin have received great interest as anticancer and antiatherogenic compounds in disease treatment (Wilcox et al., 1999). Naringenin is associated with positive effects in osteoporosis, cancer and cardiovascular diseases (Galluzzo et al., 2008). Naringenin has anticancer, antimutagenic, anti-inflammatory and antiatherogenic activities. Naringenin has recently reduced the accumulation of collagen fibers in liver damage caused by dimethylnitrosamine, and antifibrogenic effects have been demonstrated in mice (Liu et al., 2006).

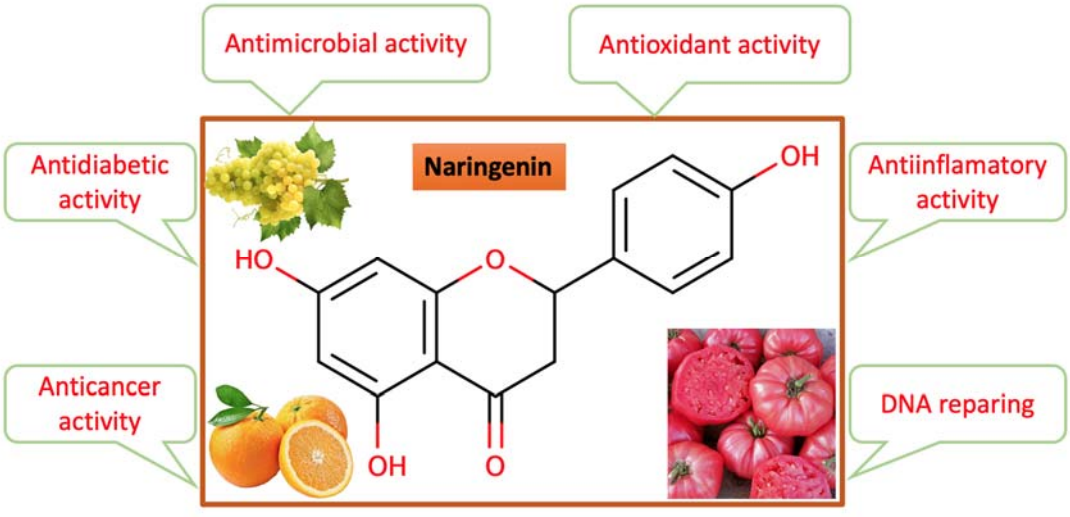


Figure 1. Chemical structure and overview of Naringenin.

Naringenin, which thanks to a 4'hydroxyl group in the B ring, effectively quenches free radicals (van Acker et al., 2000). Recently, Ortiz-Andrade et al. (2008) reported that naringenin has no toxic effect, with a high LD_{50} (5,000 mg/kg) and prevents intestinal glucose absorption in rats with diabetes mellitus, which is not insulin dependent.

Both naringin and naringenin show strong antioxidant properties (Renugadevi and Prabu, 2009, Jung et al., 2003); furthermore, if both are compared, naringin is less effective because it contains the sugar group, creating steric hindrance of the scavenging group. Naringin is broken down by the intestinal microflora in the gut, so that the aglycon naringenin is formed, so it is absorbed by the intestine (Choudhury et al., 1999).

Naringenin seriously decreased lipid peroxidation, and restored the antioxidant defense level in the liver (Pari and Amudha, 2011; Renugadevi and Prabu, 2010). Also, added naringenin restored serum albumin and total protein concentrations, and caused to decrease the hepatic concentration of malondialdehyde in dimethylnitrosamine-induced hepatotoxicity in rats (Lee et al., 2004). Moreover, thanks to naringenin treatment (doses of 20 and 50 mg/kg), dimethylnitrosamine-induced collagen deposition and α-smooth muscle cell deposition has decreased (Lee et al., 2004).

As a result, it is important to obtain pure naringenin. In this respect, it has been observed that a limited number of techniques have been applied in the literature for purification method. In this respect, a new technique will be tried, as well as the sustainability issue of this method will be investigated.

In this study, naringenin imprinted cryogel membranes have been developed for the selective purification of the "naringenin" molecule. During the studies, adsorption rates of cryogel at different concentrations and effect of medium pH on separation were determined.

2. Material and Method

Material: Naringenin, acrylamide, Hema (2-hydroxyethyl methacrylate), N,N'-Methylene-bisacrylamide (MBAAm) and TEMED (N,N,N',N'-tetramethyl ethylenamine) and APS (ammonium persulfate) were purchased from Sigma (St. Louis, USA). Water used in experiments was purified by using a Barnstead (Dubuque, IA, USA) ROpure LP® reverse osmosis unit.

GENESYS 10S UV-Vis was used for UV-Vis measurements.

Method: In the trials; Naringenin as template molecule, Acrylamide (AAm) as functional monomer, Hema (2-hydroxyethyl methacrylate) as co-monomer, N,N'-Methylene-bisacrylamide (MBAAm) as crosslinker, APS (ammonium persulfate) as initiator and TEMED (N,N,N',N'-tetramethyl ethyleneamine) as catalyst were used as used.

Experimental Procedure; Naringennin and acrylamide are weighed and dissolved in 0.5 ml of ethyl alcohol. MBAAm is dissolved in pure water, and mixed by adding HEMA and APS. Then, by combining the two mixtures, the volume is filled with distilled water to 5 mL. Finally, TEMED is added and mixed. It is poured into previously prepared wells at -18 °C and put into the freezer. It was removed from the freezer after 12 hours.

Characterization of naringenin imprinted polymer: The characterization of naringenin imprinted cryogel membrane was performed by scanning electron microscopy (SEM). For this aim, a piece of cryogel membrane swelled in water was immersed in ethanol (96%) to provide exchange of water in cryogel with ethanol

molecules. Then, cryogel sample was taken from ethanol and put in a vacuum oven at 60 °C to evaporate ethanol from sample and left stable porous structure in the cryogel membrane. Finally, obtained membrane was coated with gold–palladium (40:60) and examined using a JEOL JSM 5600 SEM (Tokyo, Japan).

Adsorption screening for naringin: The prepared naringenin solution was scanned in the range of 250-350 nm.

Preparation of calibration graph for naringenin: 0.02 mg/mL naringenin solution was prepared, then diluted ½, dilution was made for 5 measurements. Absorption measurements were made at 290 nm for each solution.

Determination of the adsorption capacity of cryogels in naringenin solution at different concentrations: Naringenin solutions at different concentrations between 0.1-3.0 mg/mL were prepared. The adsorption capacities of the cryogel were determined for each solution.

Determination of the absorption capacity of cryogels in naringenin solution at different pHs: The medium pHs in the range of 3 and 5 were adjusted with acetic acid buffer system and used to test the effect of medium acidity on naringenin adsorption on naringenin imprinted polymers

3. Results

3.1. Characterization of cryogel membrane

SEM images of naringenin imprinted cryogel membrane with two magnifications are presented in Fig. 2. As seen here, cryogel membrane has large continuous interconnected pores (10–50 μm in diameter) with thin polymer walls that provide easily adsorption of naringenin molecules with cryogel column membrane.

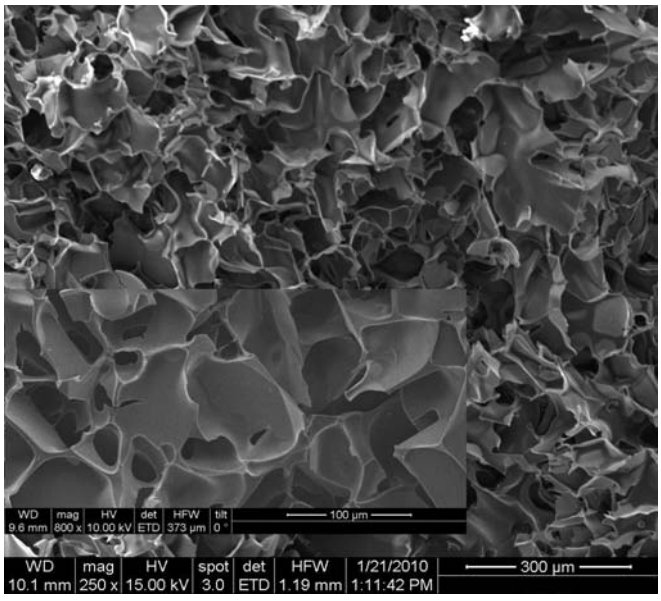


Figure 2. SEM image of naringenin imprinted cryogel membrane.

3.2. Determination of wavelength to study naringenin

In order to determine which absorption wavelength is appropriate to study, naringenin solution prepared was scanned in the range of 250-350 nm, the best absorption value was obtained at 290 nm as seen in Table 1.

Table 1. Absorption screening results for naringenin

Wavelength	Absorption
275	0.232
282	0.295
290	**0.341**
292	0.309
317	0.077
318	0.084

3.3. Determination of optimal complex formation for naringenin imprinted cryogel membranes

The spectrophotometric studies for determination of complexes regarding fonctional monomer and template molecule ratios were conducted, and absorption intensities of acrylamide and naringenin molecules interacted in different proportions were shown in Fig. 3. As seen from the figure, pure naringenin molecule has a large peak at 290 nm. As the number of acrylamide molecules complexed with naringenin molecules increase (1:2, 1:3, 1:4), maximum wavelength of complexes are shifting to long wavelengt, which means that the stability of the electrons increases. Here, although interactions of 1:3 and 1:4 rations are appropriate, we continued in our studies with a ratio of 1: 3 due to the possibility of molecules in the polymerization environment adversely affecting each other (i.e., steric hinderance). The width of the peaks decreased and narrow peaks were obtained in the ratio of 1:3.

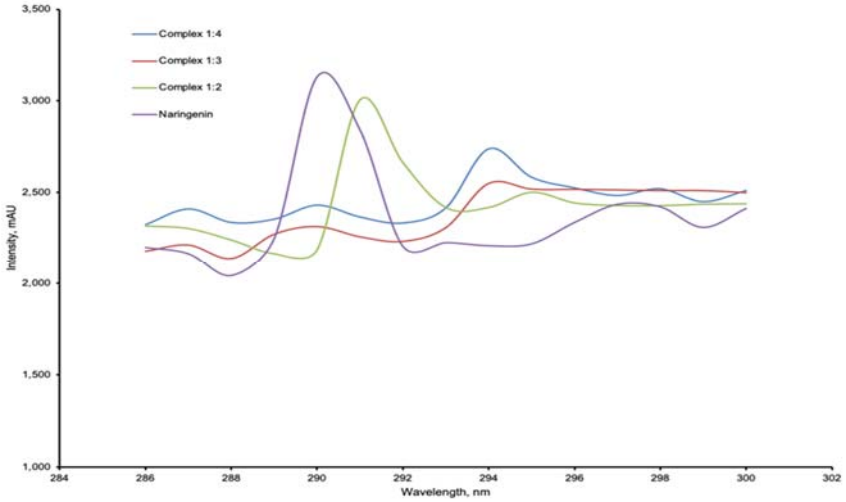


Figure 3. Wave length scanning of naringenin:AAm complex with different ratios

3.4. Effect of pH on naringenin adsorption onto naringenin imprinted membrane

The adsorption capacity of naringenin imprinted polymers regarding different pHs between 3-6 in acetic acid is shown in Fig. 4. As seen here, Maximum adsorption capacity was observed as 2.78 mg/g (at pH 5, 0.1 mg/mL). Adsorption decreased above and below this pH. This result may be due to the memory effect of three-dimensional structure of imprinted polymers. Because this pH is the preparation medium pH of naringenin imprinted polymer.

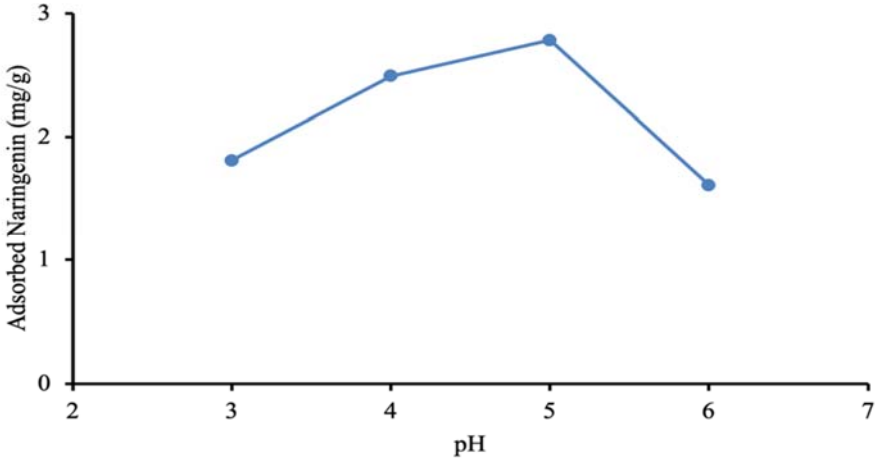


Figure 4. Effect of pH on naringenin adsorption.

3.5. Effect of initial naringenin concentration on adsorption onto naringenin imprinted membrane

Effect of initial naringenin concentration on naringenin adsorption onto imprinted polymer was studied and given in Fig. 5. As seen here, the adsorption amount increased with increasing initial concentration of naringenin, and reached a plateau level as 28.3 mg naringenin/g polymer at 2 mg/mL. It means that 3-D molecular structures belonging to naringenin molecules on imprinting polymer reaches a saturation at 2 mg/mL initial concentration. After this point, it wasn't observed any change on adsorption.

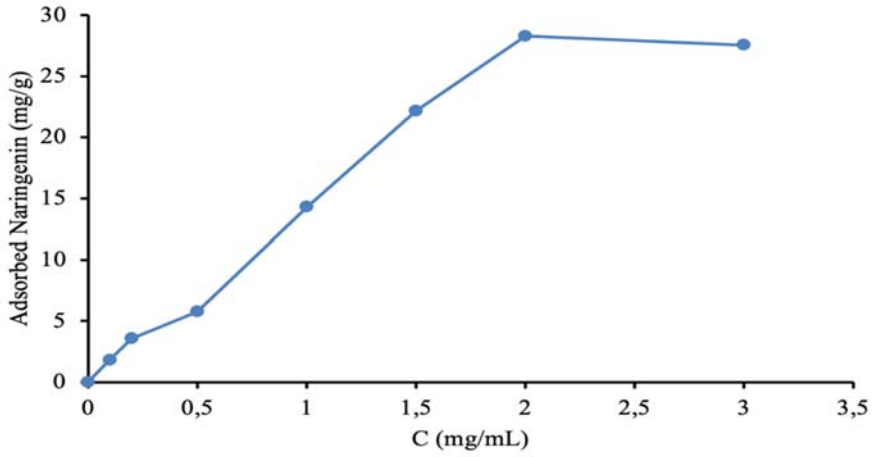


Figure 5. Effect of initial naringenin concentration on adsorption.

4. Conclusion

Naringenin has a wide biological impact on health. Therefore, it is important to purify naringenin from natural sources. In this study, naringenin imprinted cryogels were prepared for separation of it. Cryogels are produced at low temperatures, polymerization, which forms the macroporous polymer structure with large interconnected pores. Cryogels have spongy morphology. The most important features that distinguish cryogels from other conventional matrices are their large porous structure, short diffusion path, and retention time. Because of these awesome features of cryogel matrixes, they are evaluated as column material for separation of molecules from their natural sources like crude lysates. Recently, cryogels are accepted as the new generation fixed phase in separation technique. Here, the parameters affecting the capacity of naringenin adsorption were investigated. The maximum naringenin adsorption of naringenin imprinted cryogel was found to be 28.3 mg/g from aqueous solutions at pH 5. Some parameters of this study such as effect of competitor agent and non-specific interactions are going on.

5. References

- Choudhury R, Chowrimootoo G, Srai K, Debnam E, Rice-Evans CA. Interactions of the flavonoid naringenin in the gastrointestinal tract and the influence of glycosylation. Biochem Biophys Res Commun 1999;265:410–5.
- Odabaşı M., Molecularly Imprinted Polymers for Separation of Proteins, Ph.D. Thesis, Hacettepe University, Institue of Sci. Ankara, 2005.
- Ersoy, F. K., Gidalardan Kolesterolün Uzaklaştirilmasi Için Moleküler Baskilanmiş Kriyojel Mikroküreler, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018
- Galluzzo P, Ascenzi P, Bulzomi P, Marino M. The nutritional fl avanone naringenin triggers antiestrogenic effects by regulating estrogen receptor α-palmitoylation. Endocrinology 2008;149:2567-2575.
- Jung UJ, Kim HJ, Lee JS, Lee MK, Kim HO, Park EJ, Kim HK, Jeong TS, Choi MS. Naringin supplementation lowers plasma lipids and enhances erythrocyte antioxidant enzyme activities in hypercholesterolemic subjects. Clin Nutr 2003;22:561–8.
- Lee MH, Yoon S, Moon JO. The flavonoid naringenin inhibits dimethylnitrosamine- induced liver damage in rats. Biol Pharm Bull 2004;27:72–6.
- Liu X, Wang W, Hu H, Tang N, Zhang C, Liang W, et al. Smad 3 specific inhibitor, naringenin, decreases the expression of extracellular matrix induced by TGF-beta 1 in cultured rat hepatic stellate cells. Pharmaceut Res 2006;23:82-89.
- Lozinsky, V., Plieva, F.M., Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments, Enzyme and Microbial Technology, 23, 227–242., 1998.
- Ortiz-Andrade RR, Sanchez-Salgado JC, Navarrete-Vazquez G, Webster SP, Binnie M et al (2008) Antidiabetic and toxicological evaluations of naringenin in normoglycaemic and NIDDM rat models and its implications on extra-pancreatic glucose regulation. Diabetes Obes Metab 10:1097–1104
- Öncel, P., Ilaç Salimi Için Moleküler Baskilanmiş Kriyojel Membranlar, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013

- Pari L, Amudha K. Hepatoprotective role of naringin on nickel-induced toxicity in male Wistar rats. Eur J Pharmacol 2011;650:364–70.
- Patel DK, Kumar R, Prasad SK, Hemalatha S. Pharmacologically screened aphrodisiac plant—a review of current scientific literature. Asian Pac J Trop Biomed 2011;1:S131-S138.
- Patel DK, Laloo D, Kumar R, Hemalatha S. Pedalium murex Linn—an overview of its phytopharmacological aspects. Asian Pac J Trop Med 2011;4:748-755.
- Patel DK, Prasad SK, Kumar R, Hemalatha S. Cataract: a major secondary complication of diabetes, its epidemiology and an overview on major medicinal plants screened for anticatract activity. Asian Pac J Trop Dis 2011;1:323-329.
- Plieva, F.M., Karlsson, M., Aguilar, M.R., Gomez, D., Mikhalovsky, S., Galaev, Y.U., Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels, Soft Matterials, 1, 303-309, 2005.
- Renugadevi J, Prabu SM. Naringenin protects against cadmiuminduced oxidative renal dysfunction in rats. Toxicology 2009;256: 128–34.
- Renugadevi J, Prabu SM. Cadmium-induced hepatotoxicity in rats and the protective effect of naringenin. Exp Toxicol Pathol 2010;62: 171–81.
- van Acker FAA, Schouten O, Haenen GRMM, van der Vijgh WJF, Bast A (2000) Flavonoids can replace [alpha]-tocopherol as an antioxidant. FEBS Lett 473:145–148
- Wilcox LJ, Borradaile NM, Huff MW. Antiatherogenic properties of naringenin, a citrus flavonoid. Cardiovasc Drug Rev 1999;17:160-178.

Qaz Qarışıqlarının Adsorbsiya Prosesinin Sistem Analizinə Əsasən Araşdirilmasi

Fəxrəddin Yusubov, Güləhməd Talibov
Azərbaycan Texniki Universiteti
yusfax@mail.ru, gtalibov@gmail.com

Xülasə: Bu elmi iş dəyişkən təzyiqlərdə H2S / N2 / CO2 qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə ayırılması prosesinin sistemli analizi əsasında araşdırılmasına həsr edilmişdir. Təbii Azərbaycan (Ay-Dağ yatağı) seolitinin adsorbsiya qabiliyyətindən tam istifadəsini təmin edən müəyyən bir təzyiq dəyişmə həddinin və daxil olan qazın axın sürətindən asılıolaraq elmi-tədqiqt işləri aparılmışdır.Qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə ayrılması prosesinin riyazi modeli işlənilmişdir. H2S, CO2 və N2 komponentlərinin eyni vaxtda adsorbsiyasını həyata keçirmək üçün seolitlərə tri-amin hopdurulmuşdur. Qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə ayırılması üsulu, üç komponentli qaz qarışığını H2S / N2 / CO2 ayırmağa imkan verir. Qaz qarışıqlarının ilkin tərkibi : H2S-80%, CO2-12 % N, N2-8% götürülmüşdür. Adsorberdə klinoptilolitin tərpənməz layında təzyiqin dəyişməsi 0 ÷ 55 kPa intervalında dəyişdirilmişdir. Adsorber aparatında adsorbentin adsorbsiya tutumundan maksimium istifadə edilməsinin optimal rejim şəraiti aşkara çıxarılmışdır.
Beləliklə, H2S / N2 / CO2 qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə sabit adsorbent layındakı adsorbsiyasını təsvir edən dinamik riyazi modeli qeyri-tarazlıq halında dəyişən təzyiq şəraitində sənaye adsorberlərının layihələndirilməsində və hesablanmasında istifadə edilə bilər.
Açar sözlər: Qaz qarışığı, Adsorbsiya, Təzyiq, Model, Layihələndirmə

Study of Gas Mixed Adsorption Process Based on System Analysis

Fəxrəddin Yusubov, Güləhməd Talibov
Azerbaijan Technical University
yusfax@mail.ru, gtalibov@gmail.com

Abstract. This scientific work is devoted to the study of the process of adsorption of H2S / N2 / CO2 gas mixtures at variable pressures on the basis of systematic analysis. Research work has been carried out depending on a certain pressure change limit and the flow rate of the incoming gas, which ensures the full use of the adsorption capacity of natural Azerbaijan (Ay-Dag field) zeolite. A mathematical model of the process of separation of gas mixtures by adsorption has been developed. Tri-amines are impregnated in zeolites to simultaneously adsorb H2S, CO2 and N2 components. Adsorption separation of gas mixtures allows the separation of a three-component gas mixture H2S / N2 / CO2. The initial composition of the gas mixtures were taken: H2S-80%, CO2-12% , N2-8%. The pressure change in the stationary layer of clinoptilolite in the adsorber was changed in the range of 0 ÷ 55 kPa. The optimal mode conditions for maximum use of the adsorbent's adsorption capacity in the adsorber apparatus were revealed.
Thus, a dynamic mathematical model describing the adsorption of H2S / N2 / CO2 gas mixtures in a stable adsorbent layer by the adsorption method can be used in the design and calculation of industrial adsorbers under variable pressure conditions under unbalanced conditions.
Keywords: Gas mixture, adsorption, pressure, model, design

1. Giriş Müasir kimya texnologiyasında adsorbsiya üsulları müxtəlif birləşmə vəziyyətlərindəki maddələrin qarşılıqlı təsiri üçün geniş istifadə olunur. Sənaye

adsorberlarının işini intensivləşdirməsi fazaların hərəkət sürətinin artmasına, yerli və orta temperatur qradiyentlərinin artmasına və adsorbsiya aparatının aktiv zonalarında təzyiqin azalmasına səbəb olur (Кельцев, 1984: 191), (Duong, 2008: 788) və (Bathen, 2001:123).

Bu iş dəyişkən təzyiqlə H_2S / N_2 / CO_2 qaz qarışıqlarının adsorbsiya prosesinin araşdırılmasına həsr edilmişdir. Seolitin adsorbsiya qabiliyyətinin tam istifadəsini təmin edən müəyyən bir təzyiqin dəyişmə həddində və daxil olan qazın axın sürətinin asılılığında sənaye adsorberinin tərpənməz təbii seolit layının tədqiqatlarına xüsusi diqqət yetirilir. Sənaye adsorberlərinin intensivləşdirilməsinə dair işlər, çoxsaylı araşdırmalara baxmayaraq, kifayət qədər öyrənilməyib və hələ də aktualdır.

Ona görə də qaz qarışıqlarının arzu olunmayan komponentlərdən təmizlənməsi texnologiyasının nəzərdən keçirilməsi və təhlili aparılmışdır.

(Seong, 2011:583) elmi əsərində sintetik seolitlərdə qaz qarışıqlarının çoxkomponentli adsorbsiyasından bəhs olunur. Adsorbsiya aktivləşdirilmiş kömür və zeolit 5 A üzərində tədqiq edilmişdir. Çoxkomponentli bir qaz olaraq: H_2, CO, CO_2, CH_4. Fərdi qaz komponentlərinin miqdarı: H_2 - 72.2%, CO_2 - 21.6%, CO - 2.03%, CH_4 - 4.17%.

Ayrıca adsorbsiya izotermi öyrənilmişdir. Adsorbsiya izoterminin Langmuir tipli izotermə ilə uyğunluğu aşkar edilmişdir. Nəticə olaraq çoxkomponentli adsorbsiya dinamikası araşdırılmışdır. Nəticədə çoxkomponentli adsorbsiyanın çıxış əyriləri əldə edilmişdir. CO, CO_2 qaz komponentlərinin daha yaxşı adsorbsiya edildiyi və CH_4-dən daha pis adsorbsiya olunduğu aşkar edilmişdir.

(Кондураев, 2010:5), elmi məqaləsində təbii qazların arzu olunmaz komponentlərdən təmizlənməsinin ümumiləşdirilmiş təhlili aparılmışdır. Xüsusilə, təbii və sənaye qazlarının təmizlənməsi üçün müxtəlif üsullar nəzərdən keçirilmişdir: təbii qazın aşağı temperaturda ayrılması, genişlənmə, mexaniki soyutma, udma və adsorbsiya üsulları. Yuxarıda göstərilən metodlar arasında adsorbsiya metodunun iqtisadi baxımdan ən yaxşı metod olduğu qənaətinə gəlinmişdir. Tədqiqat məlumatlarına görə, hazırda adsorbsiya metodlarının aktuallığının qaldığı aydın olmuşdur.

(Козиков, 2011:123) elmi məqalələrində qaz qarışıqlarının ayrılması üçün adsorbsiya metodunun ən yaxşısı olduğu qeyd edilmişdir. Lakin bunun bir neçə mənfi cəhəti var.

Bu metodun mənfi cəhəti yüksək enerji istehlakı tələb etməsidir (Чубарев, 2012:192) məqaləsində qaz qarışıqlarının ayrılmasının əsas üsulları da müzakirə edilmişdir. Qaz qarışıqlarının arzu olunmaz komponentlərdən ayrılması nəzərdən keçirilmişdir. Məqalə müəllifləri, ucuz bir adsorbent istifadə edərək desorbsiya mərhələsini optimallaşdırmağın lazım olduğu qənaətinə gəlmişlər. **(**Bidyut, 2011:1974) məqaləsində CO_2-nin aktivləşdirilmiş kömürdə adsorbsiyasından bəhs olunur. Aktivləşdirilmiş kömürdə CO_2 adsorbsiyasının izotermləri təcrübə yolu ilə hesablanmışdır. Adsorbent kimi A-20 və Maxsorb III aktivləşdirilmiş kömürlərdən istifadə edilmişdir.

Nəticədə, alınan adsorbsiya izotermlərinin Dubinin - Astaxov izotermlərinə uyğun olmadığı qənaətinə gəlinmişdir. Alınan adsorbsiya izoterminin əyriləri Langmuir tipinin izoterminə uyğundur, təcrübə xətası icazə verilən normanı keçmir.

Tədqiqat işi (Rajamam, 2011:12941) adsorberin sabit layındakı qaz qarışıqlarının çıxış əyrilərinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Qaz qarışığı olaraq fərqli qaz komponentləri seçilmişdir: CO_2 / H_2, CO_2 / CH_4, CH_4 / H_2 və CO_2 / CH_4 / H_2. Çıxış əyriləri NaX adsorbentində əldə edilmişdir. Məqalədə diferensial tənliklərlə təsvir olunan adsorbsiya dinamikası öyrənilmişdir. Langmuir izoterm tənliklərindən də istifadə olunmuşdur.

(Trong, 2013:832) elmi işində CO_2 və N_2-nin seolit -13-də adsorbsiyası araşdırılmışdır. Seolit SSZ-13-də CO_2 və N_2-nin adsorbsiyasının öyrənilməsi prosesində L +, Na + və K + ion dəyişən metal kationlarından istifadə edilmişdir. İon mübadiləsi əsasında CO_2 və N_2 adsorbsiya ayrılmasının əyriləri araşdırılmış və SSZ-13 seolitində adsorbsiya istiliyi də müəyyən edilmişdir. (Jose, 2014:100) tədqiqat işində CO_2 / CH_4 qaz qarışığının adsorbentin sabit qatında 13X zeolit üzərində adsorbsiyası öyrənilmişdir. Ayrılıq prosesinin çıxış əyriləri müxtəlif qismən təzyiq və temperaturda araşdırılır.

Müəlliflər CO_2 / CH_4 binar qarışığının adsorbsiya rejimində seçici şəkildə baş verdiyi qənaətinə gəlmişlər: təzyiq 0.667 atm, temperatur 313K. Bu şərtlərdə, seolit 13X-in CO_2 -nin adsorbsiya qabiliyyəti 20% artır.

2. Material Və Metod

Təklif etdiyimiz metodun mahiyyəti ondadır ki, klinoptilolitin tərpənməz adsorbsiya layında təzyiq dəyişməsini müəyyən bir həddə saxlayarkən, bu seolitin tam adsorbsiya qabiliyyətindən istifadə edərək model qaz qarışıqlarında mövcud olan komponentlər üçün müxtəlif dərəcədə adsorbsiya şəraiti yaradır. Qeyd etmək lazımdır ki, təbii klinoptilolitlərin Azərbaycanın və digər bölgələrin zəngin yataqlarına sahib olduqları məlumdur.
H_2S, CO_2 və N_2 komponentlərinin eyni vaxtda adsorbsiyasını həyata keçirmək üçün zeolit tri-amin hopdurulmuşdur. Təbii klinoptilolitin xüsusiyyətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1 Təbii Azərbaycan klinoptilolitinin xarakteristikası

Göstəricilər	Klinoptiloliti
Toplu səpilmə sıxlığı, q/sm^3	0.65-0.7
Klinoptilolitin tərkibi: % -dən çox olmayan	76-80
Məsaməlilik: %.	29.4-50
Dənələrarası məsaməlilik: %-dən az olmayan	40
Suya davamlılıq: % -dən az deyil	95
Titrəyişdən yeyilmə : % -dən çox olmayan	1
İstilik dayanıqlığı: ^{0}C.	650
Qranulun əzilməyə mexaniki möhkəmliyi: - az deyil	8 кг qranula
NH_4 üzrə həcmi tutum: mq-ekv/q - az deyil	0.70 - 2.5

Standart fraksiyalar: (məqsədli fraksiyasının məhsuldarlığı ən az 85%).	3-5 mm
Nisbi rütubət (1.0%) statik şəraitdə nəm udma: az deyil	60 mq/sm^3
Görünüş:	nizamsız formalı qranullar
Rəng:	açıq boz, sarı boz
Məsamənin pəncərəsinin ölçüsü, Aº	4.0-7.2

Məlumdur ki, qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə ayırılması prosesini hesablamaq üçün əsasən istilik və kütlə mübadiləsi qanunlarından istifadə edilir. Həmçinin onun riyazi modeli də bu qanunlardan istifadə etməklə qurulur. Qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə ayırılması prosesinin riyazi modeli aşağıdakı tənliklərdən ibarətdir (Кельцев, 1984: 191), (Bathen, 2001:123) :
Adsorbsiya olunan maddənin maddi balansı üçün xüsusi törəməli diferensial tənliyi:

$$\frac{\partial C_i(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 k(C_i)\frac{\partial C_i(r,\tau)}{\partial r}\right] \; i = 1, N \qquad (1)$$

Adsorbsiya olunan maddənin istilik balansı üçün xüsusi törəməli diferensial tənliyi:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{C_a}\cdot\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \alpha_a(T-\theta) + q\frac{\partial Ci}{\partial \tau} \qquad (2)$$

Adsorbsiya prosesinin kinetik qanunauyğunluqları:

$$\frac{1}{D_i}\cdot\frac{\partial a_i}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial a_i}{\partial r}\right) \qquad (3)$$

Mendeleyev-Klapeyron tənliyi üzrə təzyiqin dəyişməsini ifadə edən diferensial tənlik:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} - \frac{P}{T}\frac{\partial T}{\partial \tau} = R_1 T\frac{\partial C_i}{\partial \tau} \qquad (4)$$

Lenqmyur tənliyi formasında adsorbsiya tarazılığı:

$$a_i = \frac{a_m \cdot b_1 \cdot P_i}{1 + \sum_{i=1}^{n} b_1 \cdot P_i} \qquad (5)$$

burada Ci - adsorptivin konsentrasiyası, a- adsorbatın konsentrasiyası, P - təzyiq, r - adsorbent dənəsinin cari radiusu, τ - adsorbsiya müddəti, k - sabit, T - adsorbsiya temperaturu, θ - lokal temperatur, R - universal qaz sabitidir, q - adsorbsiya istiliyi, α - həcmli istilik ötürmə əmsalı; λ - istilik ötürmə əmsalı (adsorbent dənələrinin), Ca - adsorbentin vahid həcminə düşən istilik tutumu, Di - diffuziya əmsalı, m - adsorbatın həddi, b - sabitdir

Bir neçə riyazi əməliyyat nəticəsində, tənliklər (1-5) həll edilərək əldə edildi:

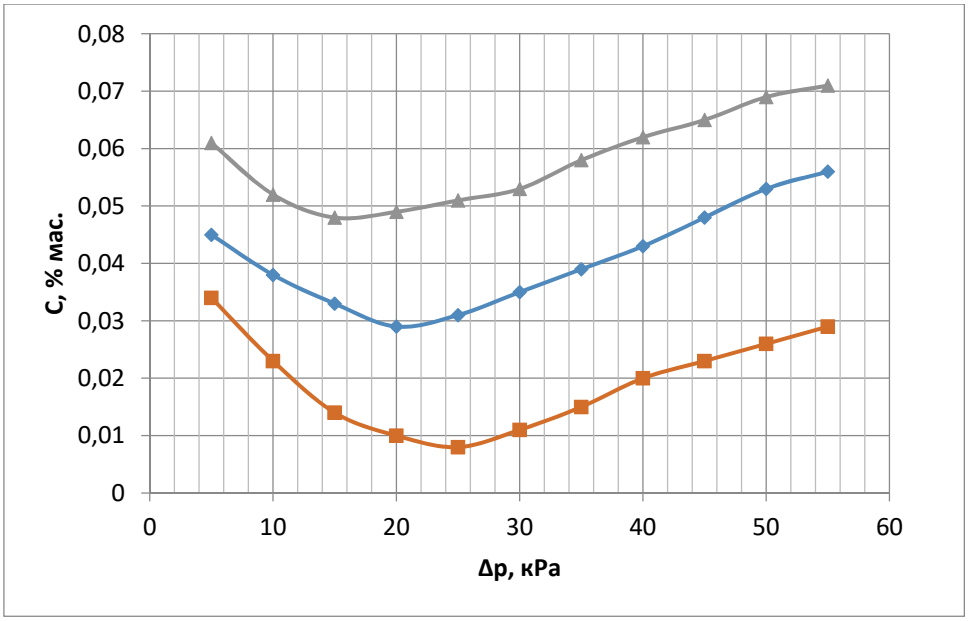
$$C_i(\tau) = \frac{n\left(\frac{a-b}{m}-a_0\right)}{1+n(a-b)} \cdot e^{-\frac{1+n\left(\frac{a-b}{m}\right)}{L}\cdot\tau} + \frac{C_0+n\cdot a_0}{1+\left(\frac{a-b}{m}\right)\cdot n}, \quad (6)$$

$$\Psi = \frac{a-b}{m}$$

$$C_i(\tau) = \frac{n\cdot(\Psi-a_0)}{1+n\cdot(a-b)} \cdot e^{-\frac{1+n\cdot\Psi}{L}\cdot\tau} + \frac{C_0+n\cdot a_0}{1+\Psi\cdot n} \quad (7)$$

Tənliklərdən (1-5) və həllərdən (7) ibarət yuxarıdakı modeldən istifadə edərək adsorbentin konsentrasiyaları adsorbentin sabit qatı boyunca hesablanır.

Şəkil 1.-də H_2S / N_2 / CO_2 qaz qarışıqlarının adsorbsiyası seolitin sabit qatındakı diferensial təzyiq ΔP dəyərlərinin adsorberin çıxışındakı komponentlərinin Ci konsentrasiyasından asılılığı göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, komponentlərin (miqdarlar üzrə) adsorbsiya olunma ardıcıllğı aıağıdakı kimidir: H_2S, N_2 və CO_2.



Şəkil 1. Seolitin sabit qatındakı dəyişən təzyiq ΔP dəyərlərinin adsorberin çıxışındakı Ci komponentlərinin konsentrasiyasından asılılığı

3. Alinmiş Nəticələr

Əldə edilən məlumatlar çıxışda alınan qaz komponentlərinin konsentrasiyalarının daxil olan qazın axın sürətindən asılı olaraq adsorberdəki sabit seolit təbəqəsindəki təzyiqin dəyşməsi ilə tənzimləndiyini göstərir ki, həm də seolitin adsorbsiya qabiliyyətindən tam istifadə edilməsi imkanını aşkar etməyə imkan verir.

Qaz qarışıqlarının adsorbsiyası zamanı intensiv kütlə mübadiləsi üçün tərpənməz adsorbent layının təzyiqinin dəyişməsi ilə təyin olunan adsorbent qatından keçən bu qarışıqların adsorbsiya prosesinə də təsiri olduğu aşkar edildi.

4. Yekun

Beləliklə, H_2S / N_2 / CO_2 qaz qarışıqlarının adsorbsiya üsulu ilə sabit adsorbent layındakı adsorbsiyasını təsvir edən dinamik riyazi modeli qeyri-tarazlıq şəraitində sənaye adsorberlərının layihələndirilməsində və hesablanmasında istifadə edilə bilər.

Ədəbıyyat:

- Кельцев Н.В. (1984), "Основы адсорбционной техники". М.: Химия. С.387.
- Bathen D., Breitbach M. (2001),"Adsorptionstechnik". Berlin. Springer. P.123.
- Duong Do. (2008), "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics"vol.2. London. Imperial College Press. P.337.
- Seong – Ched Jang, Se-il Yang et.al. (2011), "Adsorption dynamics and effeets carbon to zeolite ratio of layered beds for multicomponent gas adsorption" Korean Journal Chemical Engineering, v.28 (2), p.583–590.
- Кондураев С.Ю. (2010), "Перспективы использования адсорбционных технологий для подготовки газа к транспорту" Газовая промышленность, №10, с.5.
- Козиков И.В., Ермолова В.А. (2011), "Использование каталитического метода обезвреживания органических примесей в газовых выбросах сложного" Успехи современного естествознания, №7, с.123.
- Чубарев Д.Н. (2012), "Адсорбционные методы очистки газа" Успехи современного естествознания, №6, с.192.
- Bidyut Baran Saha, Skander Jribi, et.al. (2011), "Carbon Dioxide Adsorption Isotherms on Activated Carbons" Journal of Chemical Engineering Data, 56, p.1974 – 1981.
- Rajamam Krishna and Jeffrey R. Long. (2011), "Screening Metal Organic Frameworks by Analysis of Transient Breakthrough of Gas Mixtures in a Fixed Bed Adsorber" Physical Chemistry, 115, p.12941 – 12950.
- Trong D. Pham, Qingling Liu, et.al. (2013), "Carbon Dioxide and Nitrogen. Adsorption on Cation – Exchanged SSZ-13 Zeolites" Langmuir, 29, p.832–839.
- Jose A.C. Silva, AdelinoF., et.al. (2014), "Binary adsorption of CO_2 / CH_4 in binderless beads of 13x zeolite, Microporous and Mesoporous Materials", 187, p.100 – 107.

Investigation of cadmium's sorption ions by chelate sorbents

Huseynova.S. Nazile, Kamala K. Badalova, Orujova F. Karina
Azerbaijan Medical University, A. Gasimzade 14, AZ1022, Baku, Azerbaijan
kamala.badalova@mail.ru

Abstract: Determination of cadmium ions at very low concentration is the most important analytical issue in ecological monitoring of environmental objects. The extremely low concentration of these ions in the most natural objects and, on the other hand, the barrier effect of the contact matrix components do not allow the reliable determination of cadmium ions by the most modern chemical and physicochemical methods. Therefore, there is a need for initial concentration of Cd (II) ions. It is known that the sorption method of separation and concentration is widely used in the analysis of mineral raw materials and biological objects.
Keywords: Cadmium, Sorbtion, Desorbtion, Chelate sorbents

Material/methods. New polymer sorbents were obtained by modification of maleine anhydride-styrene copolymer with various amines (norsulfazole- M_1, Ethylenediamine hydrochloride – M_2, Streptoside - M_3) in the presence of formaldehyde by a known method. The ionization constants of the ionic groups in the sorbent chains were determined by the total static sorption capacity and potentiometric titration method for the K ion of the obtained sorbents. The obtained sorbents were identified by IR spectroscopy and temperature resistance was investigated by thermogravimetric analysis. At equilibrium, the concentration of Cd ions in the liquid phase was determined photometrically using a known reagent - xylene-orange.

Results and conclusion. The sorption equilibrium of Cd ions with the obtained sorbents was studied and the effect of pH, ionic strength, initial concentration of the metal ion on the liquid phase, the time required for the formation of a complete sorption equilibrium under optimal sorption conditions were studied. The effect of different acids of the same concentration on the desorption of absorbed Cd (II) ions from the polymer sorbent was studied. Of the acids used, 2N $HClO_4$, 2N H_2SO_4, 2N HCl have better desorption capacity.
The results of static sorption experiments are presented in the table below.
Table: Optimal parameters of sorption and desorption of Cd (II) ions by chelate sorbents

Sorbent	Optimal pH	Term of formation of balance, min	Ionic strength, mol/e	Max. sorption capacity	Optimal eluent
M_1	5	120	0.8	714	2N H_2SO_4
M_2	5	90	0.6	723	2N HCl
M_3	7	60	0.8	466	2N $HClO_4$

Acknowledgements: We grateful to Azerbaijan Medical University, department of General and toxicological chemistry and Baku State University.

Optimization Method for Preparing Carboxymethyl Cellulose with High Viscosity from Different Factory Wastes

Nuran Çelikçi[1], Mustafa Dolaz[2,3], Cengiz Ayhan Zıba[4]
[1]Department of Material Science and Engineering, Institute of Science and Technology, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[2]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyz Republic
[3]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[4]Department of Chemical Technologies, Afsin Vocational School, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey

Abstract: This study aimed at a sustainable application of the recovery of the world's most abundant cellulose from waste. Firstly, cellulose-containing wastes such as "air particle vacuum dust (APVD)", "towel clippings (TC)" and "cottonseed delintation (CD)" were thoroughly washed separately to remove some organic and inorganic impurities. The slurry cotton was purified by NaOH at 90 oC for about 4 hours and filtered and washed. Then, it was bleached with NaOH and H2O2 and washed with distilled water until neutralized. Secondly, the carboxymethyl cellulose (CMC) was synthesized from this cellulose. In the sample coded TCCMC3, a maximum degree substitution (DS) of 1.22, and the highest viscosity with 2520 centipoises (cP) was obtained.
Keywords: Wastes, Recyling, Carboxymethyl cellulose

1. Introduction

Production of new material from waste material is to be one of the most popular recycling processes which can be simply described as the use of the waste again. In the textile industry, yarn is first produced by separating cotton from seeds as raw cotton fibers in cotton gin factories. These threads are used in the production of various textiles such as fabrics, towels, and the like. Very short fibers, which are formed by shaving the cotton yarns on the surface of the towels produced to equalize their lengths, are called “towel clippings (TC)” waste [1]. Towel waste is the most found by-product in textile countries is frequently used as filling material in quilt, pillow, and cushion in the Eastern Countries as well as Turkey. With the common use of cellulose in different industries, cotton liners have also started to be used as raw materials in the production of cellulose derivatives. Because these linters are included approximately 95% cellulose, those play an important role as raw materials. Besides, the short fibers in the air and on the ground in the factory environment are pulled with a vacuum system and collected in a certain place. These wastes, which are also produced during the fabric process, contain remarkable cellulose is called "air particle vacuum dust (APVD)" [2]. Moreover, cottonseed separated from its fibers in gin factories has a sticky structure called 'lint' that allows the seeds to stick to each other and many foreign substances. To get rid of this situation in cottonseed and to reuse the seed by improving it before planting it in the soil, the lint on it is removed with sulfuric acid in a certain concentration. This process is called "cottonseed delintation (CD)" and after this, microcrystalline cellulose is obtained by breaking down cotton fibers in an acidic environment. As a result, cellulose remaining as waste can be used as "Micro Cellulose" in the production of cellulose derivatives in the chemical industry.

2. Experimental Study

2.1 Purification and bleaching of wastes containing cotton

The wastes containing cellulose must be purified from impurities before synthesizing cellulose derivatives. In the cleaning process, air particle vacuum dust, cottonseed delintation and towel clippings were thoroughly washed separately with tap water to remove impurities such as some organic and inorganic in the wastes (Fig. 1). TC and APVD were purified according to the previous studies in our laboratory. However, in CD, it has a very low pH since it is a waste obtained from cottonseed delintation. During the delintation process, the short hairs on the cotton seeds have a different characterization from other wastes, as they are exposed to delintation with approximately 5 M sulfuric acid. Thus, the CD was first neutralized with sodium hydroxide and then it was boiled with 17.5 % NaOH as in the study of Orhan et al. [2].

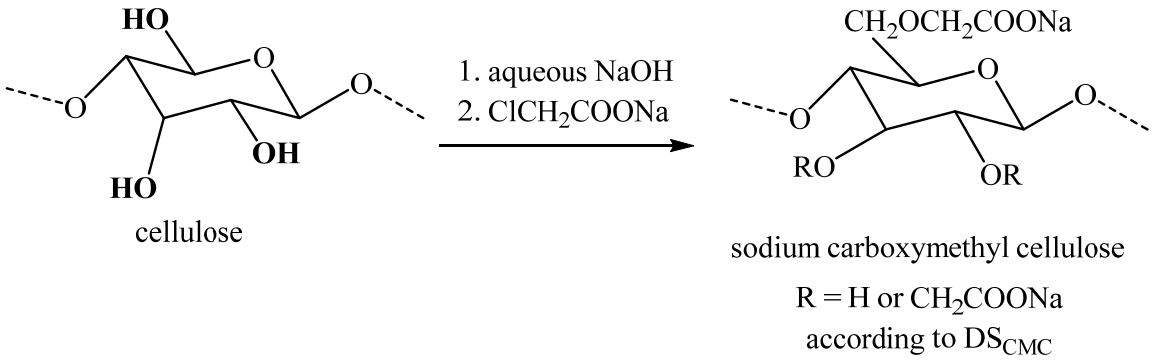


Fig. 1. APVD (A), TC (B), CD (C), and bleached APVD (D), TC (E) and CD (F)

2.2 Synthesis of carboxymethyl cellulose

As in this study, there are numerous previous studies on the synthesis of CMC, which takes place in two stages, mercerization and etherification. In these processes, CMC is synthesized by treating cellulose with aqueous sodium hydroxide solution and then reacted with monochloroacetic acid (MCA) or its sodium salt [3, 4]. Firstly, 5 g of cellulose was treated with 50 mL of 40% NaOH solution and mercerized at -5 oC overnight. Excess NaOH solution from this slurry brought to room temperature was vacuum filtered through a large pore diameter gooch crucible. The sodium salt (Cellulose-ONa) of the cellulose remaining in the crucible was taken into a glass reactor and added to 200 mL of IPA. To optimize the sodium hydroxide amount, 3.75 grams to 7.50 grams of NaOH were added dropwise to this isopropyl alcohol mixture separately and stirring was continued for 30 minutes at room temperature. Then, to optimize the amount of MCA, 8.75 grams to 17.50 grams were added dropwise to this mixture (Table 1). This carboxymethylation reaction mixture was heated to 65 °C and stirring was continued for a further 3 hours. The precipitate in the reaction medium was filtered and stirred by suspending in 200 mL of 90% methanol overnight, neutralized with CH_3COOH and washed sequentially several times with 90% methanol, pure

methanol, ethanol, and the resulting CMC was dried to constant weight. The reaction scheme for the synthesis of CMC from cellulose is shown in Scheme 1.



cellulose

sodium carboxymethyl cellulose

R = H or CH_2COONa according to DS_{CMC}

Scheme 1. Carboxymethylation of cellulose

Table 1. DS values of CMC, amounts of NaOH and MCA

Sample	NaOH (g)	MCA (g)	DS
$APVD_{CMC1}$			0.16
TC_{CMC1}	3.75	8.75	0.30
CD_{CMC1}			0.16
$APVD_{CMC2}$			0.13
TC_{CMC2}	4.68	10.93	0.45
CD_{CMC2}			0.13
$APVD_{CMC3}$			0.45
TC_{CMC3}	5.62	13.12	1.22
CD_{CMC3}			0.40
$APVD_{CMC4}$			0.26
TC_{CMC4}	6.56	15.31	0.31
CD_{CMC4}			0.26
$APVD_{CMC5}$			0.19
TC_{CMC5}	7.50	17.50	0.22
CD_{CMC5}			0.19

2.3. Determination of DS

DS was determined by the standard method as described by (ASTM, 1961) [5] using potentiometric titration determined by converting the polymer into its acid form in a nitric acid-ethanol mixture, adding a known amount NaOH and titrating with HCl using phenolphthalein as an indicator. DS was calculated based on the Eqs (1) and (2) [6]:

$$DS = \frac{0.162xA}{1-(0.58)xA} \quad \text{Eqs. (1)} \qquad A = \frac{BxC - DxE}{F} \quad (2)$$

Where; A = milli-equivalents of consumed acid per gram of specimen; B = volume of NaOH added; C = concentration of NaOH added; D = volume of consumed HCl; E = concentration of HCl used; F = CMC in grams used; 162, is the molecular weight of the anhydrous glucose unit (AGU) and 58 is the net increase in the anhydrous glucose unit for each substituted carboxymethyl group.

2.4 Measurements of viscosity

The viscosity of CMCs (2% water solutions) was measured using a rotational viscometer (Brookfield Prime DV-I) at 25 °C described by Yang and Zhu [7], varying spindle rotation from 10 up to 100 rpm. All measurements were performed in triplicate (Table 2).

Table 2. Viscosity values of CMCs

Samples	Rpm	APVD		TC		CD	
		Viscosity (cP)	Efficiency (%)	Viscosity (cP)	Efficiency (%)	Viscosity (cP)	Efficiency (%)
CMC1	10	70	0.7	1330	13.3	10	0.1
	20	75	1.5	850	17.0	10	0.1
	50	76	3.8	502	25.1	18	0.2
	100	81	8.1	324	32.4	20	0.2
CMC2	10	50	0.5	2000	20.0	20	0.2
	20	55	1.1	1290	25.8	25	0.5
	50	62	3.1	752	37.6	28	0.8
	100	71	7.1	515	51.5	37	1.4
CMC3	10	90	0.9	2520	25.2	30	3.0
	20	75	1.5	1780	35.6	36	3.2
	50	68	3.4	1038	51.9	42	4.0
	100	68	6.8	680	68.0	50	5.1
CMC4	10	25	2.5	430	4.3	25	2.6
	20	30	0.3	305	6.1	32	3.1
	50	54	1.7	210	10.5	40	4.0
	100	80	0.8	156	15.6	45	4.2
CMC5	10	23	2.3	270	2.7	20	0.2
	20	28	2.7	170	3.4	25	2.5
	50	33	3.3	110	5.5	27	2.7
	100	50	5.2	90	9.1	32	3.1

3. Result And Discussion

3.1. Degree of substitution (DS) and viscosity of CMCs

The physical and chemical properties of CMC are mainly dependent on the degree of substitution, distribution pattern, and degree of polymerization (DP). Especially, the degree of solubility is accepted to be a function of the degree of substitution. Monomer structure of CMC was shown in Scheme 1, where R stands for -H or -CH2CO2Na. The

DS is the average number of carboxymethyl groups substituted per monomer unit, ranging from 0 to 3 with the remaining R=H [8]. Theoretically, the maximum DS value for cellulose/CMC is 3.0, but the range for commercially available CMC is generally between 0.4-1.5 [9]. The DS value of CMC has good solubility in water above 0.6. When the DS is low, i.e. less than 0.2, the fibrous character of the starting material is retained. Therefore, it is insoluble in water [10].

The effect of various amounts of NaOH and MCA on DS and viscosity is shown in Figs. 2-4. The amounts of NaOH (3.75 g - 7.50 g) and MCA (8.75 g - 17.50 g) to the anhydroglucose unit (AGU) were varied while keeping the other etherification conditions constant. As can be seen from Table 1 and Figs. 2-4, maximum DS values at 65 ^{o}C temperature for 3 h reaction time were reached for carboxymethyl cellulose synthesized from all three wastes at the amount of NaOH 5.62 g and MCA 13.12 g (DS = 0.45 for $APVD_{CMC3}$, DS = 1.22 for TC_{CMC3}) and DS = 0.40 for CD_{CMC3}). DS value was increase with the amount of MCA up to 13.12 g and thereafter it decreased. In this way, the increase in the amount of NaOH and MCA supported the etherification reaction up to a certain point and provided an increase in DS and viscosity. However, after a certain concentration, DS and viscosity decreased. This can be explained as follows, during the carboxymethylation process, the NaOH provides the alkaline environment for the reaction as well as serving as the swelling agent to facilitate diffusion and penetration of the etherifying agent to the cellulose structure [11]. However, the contact between MCA and cellulose was inhibited by the further increase in NaOH amount. Moreover, a further increase in NaOH concentration diverted MCA the side reaction. At higher concentrations, glycolate formation may be higher, leading to a decrease of the reaction efficiency and therefore the DS.

One of the most important and the most useful properties of CMC is that it can impart viscosity to its aqueous solutions, and the solutions can be prepared in a wide range of viscosities. CMC ranges from low molecular weight to high molecular weight polymers. Viscosity is proportional to the average chain length or degree of polymerization of the CMC molecule and increases rapidly with increasing degree of polymerization. The average chain length and degree of substitution determine the molecular weight of the CMC grade, and it can be dissolved or dispersed in water or alkaline solutions to form high viscosity solutions [12, 13]. Under the same reaction conditions in this study, the viscosity values also showed maximum for samples $APVD_{CMC3}$ (90 cP) and TC_{CMC3} (2520 cP), but not for CD_{CMC3} (30 cP). It is clear that TC_{CMC3} has the highest viscosity compared to $APVD_{CMC3}$ and CD_{CMC3}, and CMC from towel clippings is completely soluble in water, whereas CMC from APVD and CD is not completely soluble in water.

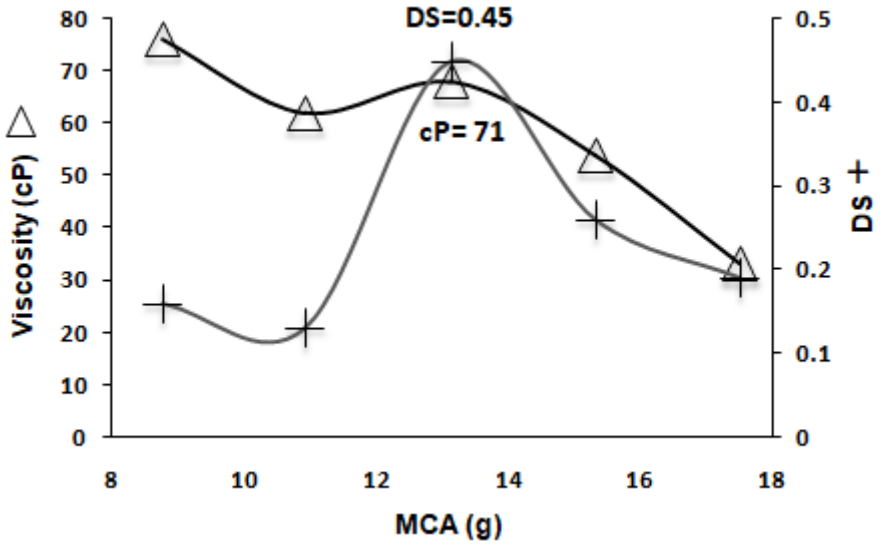


Fig. 2. Effect of MCA amount on DS and viscosity of APVD$_{CMC3}$

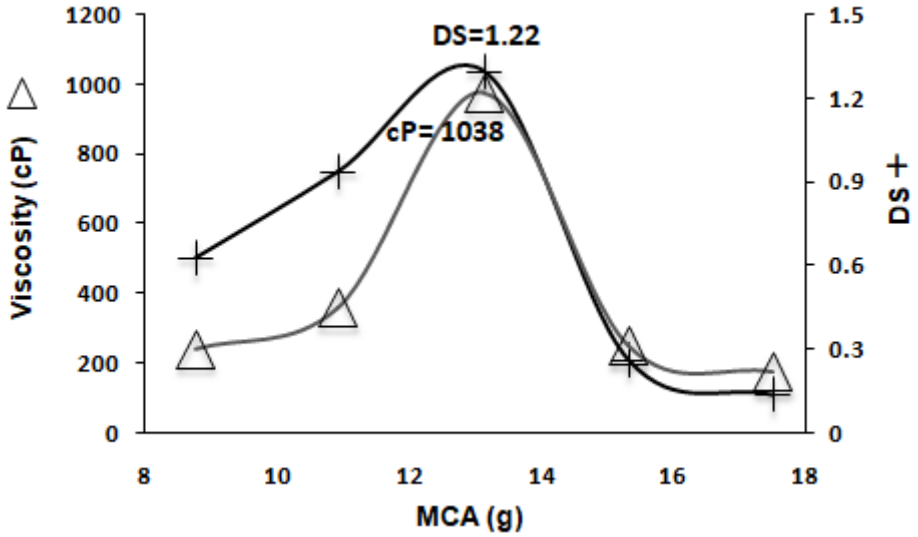


Fig. 3. Effect of MCA amount on DS and viscosity of TC$_{CMC3}$

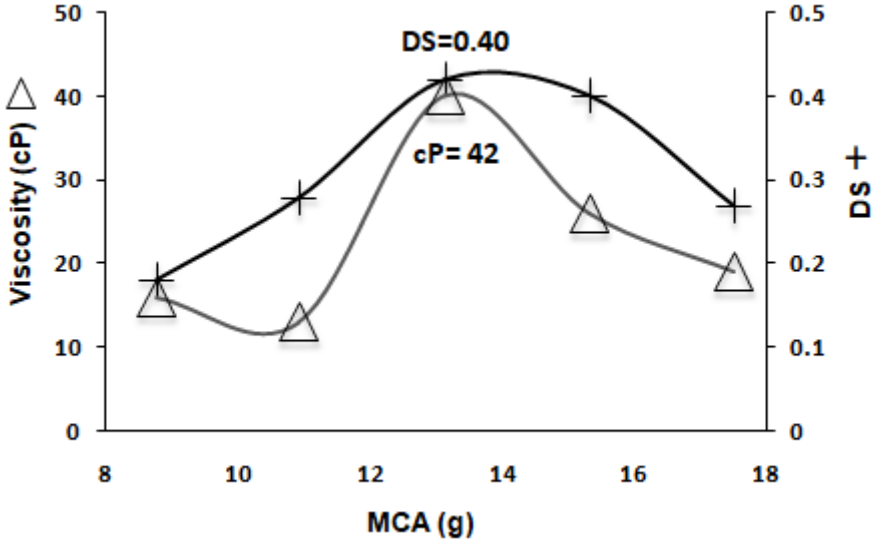


Fig. 4. Effect of MCA amount on DS and viscosity of CD_{CMC3}

4. Conclusion

The obtained cellulose from cotton wastes can be derivatized by chemical modification reactions as carboxymethylation. In this study, high-performance CMC (high DS, viscosity, and thickener) was successfully produced from the high cellulose content textile wastes and the effects of CMC, which has a high DS value, were examined on the consistency and penetration time of cement paste. The DS value of CMC increased with increasing of NaOH/MCA concentration and declined after synthesized with 5.62 g NaOH and 13.12 g of MCA ncentrations. The viscosity and thickening properties are dependent on the DS of CMC. Therefore, the viscosity value was increased in proportion to the DS value.

References

- Yıldız Ş, Morcali MH, Zıba CA, Cöpcü B, Dolaz M (2019) Synthesis and Characterization of Cellulose Derivatives from Industrial Towel Wastes. Chemistry Select (4)28: 8358-8364.
- Orhan B, Ziba CA, Morcali MH, Dolaz M (2018) Synthesis of hydroxyethyl cellulose from industrial waste using microwave irradiation. Sustainable Environment Research 28(6): 403-411.
- Saputra AH, Qadhayna L, Pitaloka AB (2014) Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose (CMC) from Water Hyacinth Using Ethanol-Isobutyl Alcohol Mixture as the Solvents. International Journal of Chemical Engineering and Applications 5(1): 36-40.
- Asl SA, Mousavi M, Labbaf M (2017) Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sugarcane Bagasse. Journal of Food Process Technolgy 8(8): 687.
- Tentative methods of testing sodium carboxymethyl cellulose, ASTM: D1439-61T:1164-1173 (1961).
- Pushpamalar V, Langford SJ, Ahmad M, Lim YY (2006) Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. Carbohydrate Polymers 64(2): 312-318.

- Yang XH, Zhu WL (2007) Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions, Cellulose 14(5): 409-417.
- Lopez CG, Rogers SE, Colby RHN, Graham P, Cabral JT (2015) Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study. Journal of Polymer Science Part B: Polym. Phys. 53(7): 492-501.
- Bisht SS, Pandey KK, Joshi G, Naithani S (2017) New Route for Carboxymethylation of Cellulose: Synthesis, Structural Analysis and Properties. Cellulose Chem. Technol. 51(7-8): 609-619.
- Ambjörnsson HA, Schenzel K, Germgard U (2013) Carboxymethyl Cellulose Produced at Different Mercerization Conditions and Characterizated by NIR FT Raman Spectroscopy in Combination with Multivariate Analytical Methods. BioResources 8(2): 1918-1932.
- Lawal OS, Lechner MD, Hartmann B, Kulicke WM (2007) Carboxymethyl Cocoyam Starch: Synthesis, Characterisation and Influence of Reaction Parameters. Starch/Starke 59(5): 224- 233.
- Filho GR, Monteiro DS, Meirles CS, de Assuncao RMN, Cerqueira DA, Barud HS, Ribeiro SJL, Messadeq Y (2008) Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. Carbohydrate Polymers 73(1): 74-82.
- O'Connell DW, Birkinshaw C, O'Dwyer TF (2008) Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. Bioresource Technology 99(15): 6709-6724.

Effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the consistency and penetration time of cement paste

Nuran Çelikçi[1], Mustafa Dolaz[2,3], Cengiz Ayhan Zıba[4]
[1]Department of Material Science and Engineering, Institute of Science and Technology, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[2]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyz Republic
[3]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[4]Department of Chemical Technologies, Afsin Vocational School, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
mustafa.dolaz@manas.edu.kg

Abstract : The effect of the synthesized CMCs on the consistency and penetration time of the cement paste was investigated. In the consistency of standard Portland cement (PC) without CMC addition, the needle showed 5 mm in the Vicat test, while the TCCMC3 with the highest value was measured as 36.5 mm, 28.0 mm for APVDCMC3, and 13.0 mm for CDCMC3. While the setting time in the standard sample (Portland cement paste (PCP)) was between 2.20-4.10 hours, this time-shifted to 3.30-7.00 hours with a maximum setting time in TCCMC3. Besides, while the penetration time for APVDCMC3 started at 3.10 hours and was completed at 5.30 hours, for CDCMC3 it expanded between 2.40 and 4.40 hours, leaving it without hydration in a higher time interval than standard Portland cement paste. As a result, it has been found that carboxymethyl cellulose synthesized from the etherification reaction of cellulose obtained from recycled wastes for industrial uses in an aqueous alkali environment can be applied in other fields besides such applications.
Keywords: Cement paste, Consistency, Penetration time

1. Introduction

In factories that produce towels, the surfaces of the towels are shaved to equalize the length of the cotton yarns. The very short fibers formed during this time are called "towel clipping towel (TC)" wastes [1]. In addition, air conditioning dust collected by vacuum in textile factories is seen as another source of cellulose and is called "air particle vacuum dust (APVD) " [2]. Cottonseeds, which are separated from their fibers in gin factories, contain sticky substances called "lint", which cause the seeds to stick to each other. The lint on the cottonseed is removed with sulfuric acid in a certain concentration in order to recover from this situation and to provide that the seed can be recovered and reused before planting in the soil. This process is called "cottonseed delintation (CD)". Then, microcrystalline cellulose was obtained by breaking down cotton fibers in an acidic environment. In this study, carboxymethyl cellulose is synthesized in our previous work from these 3 different factory wastes. The effects of the synthesized carboxymethyl cellulose on the consistency and setting time of the cement paste were investigated.

2. Experimental Study

2.1. Determination of Cement Consistency

The cement (PC) used in the present investigation was Portland cement CEM I 42.5 N, in accordance with EN 196-3 standard and the consistency of this paste was determined by the Vicat penetration method [3]. A homogeneous mold was obtained

by mixing 300 g of cement with 32.17% of its own weight of water in 4.5 minutes. Before starting the Vicat test, the probe at the end of the device was lowered to the baseplate to reset the indicator of the Vicat device. The Vicat compartment filled with the cement paste prepared above was placed on a non-porous glass plate by shaking several times to eliminate air and the upper surface of the paste in the compartment was completely flattened. The Vicat probe was then slowly lowered to the surface of the cement paste and left on this paste for 30 seconds until it remains fixed at a distance of 6 ± 1 mm from the base plate. In this study, after 30 seconds, the consistency of the paste was determined by fixing the Vicat indicator at a distance of 5 mm. Likewise, 95 mL of 2% CMC solutions were added separately to 300 g cement and the consistency of cement pastes containing CMC was determined by repeating the same procedures (Table 1).

Table 1. Consistency and penetration values of PCP and added CMCs cement

Consistency of Samples (mm)				
PCP	$APVD_{CMC3}$	TC_{CMC3}	CD_{CMC3}	
5.0	28.0	36.5	13.0	
Penetration Time of Samples (mm)				
Time (h/min)	PCP	$APVD_{CMC3}$	TC_{CMC3}	CD_{CMC3}
2/20	0.6	-	-	-
2/30	1.0	-	-	-
2/40	1.2	-	-	1.0
2/50	2.2	-	-	3.5
3/00	6.0	-	-	4.9
3/10	6.5	3.0	-	6.3
3/20	13.0	5.0	-	10.5
3/30	17.0	9.5	0.1	16.0
3/40	22.0	11.0	0.4	21.0
3/50	35.0	14.0	2.6	27.0
4/00	39.0	17.0	4.0	33.0
4/10	41.0	23.0	6.5	37.0
4/20	-	26.0	9.0	39.0
4/30	-	27.0	14.0	40.0
4/40	-	32.0	18.0	41
4/50	-	34.0	21.0	-
5/00	-	38.0	21.0	-

5/10	-	39.5	22.0	-
5/20	-	40.0	23.0	-
5/30	-	41.0	25.0	-
5/40	-	-	25.0	-
5/50	-	-	25.0	-
6/00	-	-	26.0	-
6/10	-	-	32.5	-
6/20	-	-	36.0	-
6/30	-	-	38.0	-
6/40	-	-	38.0	-
6/50	-	-	39.0	-
7/00	-		41.0	-

2.2. Determination of cement penetration

After holding each molded cement paste was obtained above for 30 minutes, the starting initial and ending times of setting were determined. The Vicat needle test measures the time taken for the cement-water mixture to harden, or in other words, for water to penetrate into the paste. With a needle of 1.00 ± 0.05 mm diameter and 50 mm length, this test measures the beginning of solidification (initial set time) and completely of solidification (ending set time). Initial set time is defined as the time for the Vicat needle to pierce the dough to a depth of 4 ± 1 mm. The final setting time is the time for the cement paste to harden sufficiently, so the Vicat needle cannot enter the cement paste and leave no marks on the surface of the sample. For this purpose, the Vicat needle is left freely on the cement paste and waited for 30 seconds and the setting starts when the distance between the tip of the needle and the base plate is 4 ± 1 mm. The setting time was continued every 10 minutes until it reached the end time, and each test was performed at a 10 mm distance from the beforehand tested place, ie the measurement point. After each measurement, the needle tip was thoroughly cleaned and all setting time tests in this study were continued until 41 mm (final set time) was reached (in other words, the needle does not enter the dough anymore, it remains on the surface). The setting times of PC and PC obtained after adding CMC were given in Table 3.

3. Result and Discussion

3.1. Consistency and Penetration of Cement

The consistency of the cement paste formed after mixing the cement with a sufficient amount of water depends on the water/cement ratio (w/c), cement fineness and composition, temperature, and type of plasticizer/thickener [4]. The hydration of cement is a process that enables concrete to harden and in the first stages of hydration, concrete transforms from liquid to solid-state. The consistency test is performed to estimate the amount of water needed to form a paste of normal consistency, namely

defined as the percentage water requirement of the cement paste. When water is added to cement, the resulting paste begins to harden and gain compressive resistance. Cement paste acts as a separator for aggregates in a mortar, and a lack of sufficient mortar results in a mixture of limited flow. These mixtures tend to decompose and are limited in use. The setting time of the paste containing cement mortar varies according to the application area, and the quick setting and freezing of cement paste, which has a solid structure, limits its functionality. To extend this period, water-retaining agents such as CMC are added to the cement paste so that the water held in the CMC penetrates into the cement paste for a long time and as a result, the freezing time of the cement paste is extended. Generally, organic polymers behave as retarders and have distinct behavior towards the setting time of cement. The setting time may be varied according to the physical and chemical properties of organic polymers like solubility, viscosity, chain length, polarity, and functional group(s) [5]. CMC is a derivative of cellulose which has a long chain polymer and is a member of the carbohydrate group. Organic set retarding agent containing OH/COO^- groups found in CMC molecules may be retard the rate of absorption of H_3O^+ ions on cement universal surface and slow down the setting reactions [6]. As can be seen from the results of the Vicat experiment in Table 3, when the CMCs solutions were added in cement, initial setting time, final setting time, and consistency of PCP were increased. While the PCP consistency was 5 mm, the cement consistency of which added $APVD_{CMC3}$, TC_{CMC3} and CD_{CMC3} were recorded as 28 mm, 36.5 mm 13 mm, respectively. For PCP, the initial setting time was found 140 minutes, and the final setting time 250 minutes. The setting time was completed within 110 minutes. Looking at the CMC examples, TC_{CMC3} has the highest penetration time of 210 minutes. This time were recorded for $APDV_{CMC3}$ as 140, CD_{CMC3} as 120. Towel clipping has the highest DS and viscosity value, at the same time it has the highest consistency and penetration time. The penetration time of PCP and added CMCs cement were given in Fig. 5.

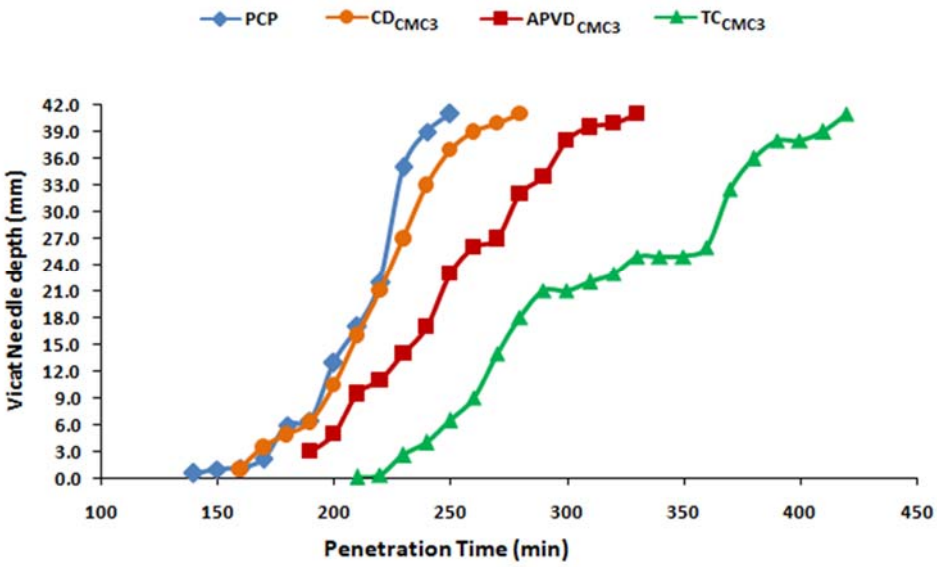


Fig. 5. The penetration time of PCP and added CMCs cement

4. Conclusion

The obtained cellulose from cotton wastes can be derivatized by chemical modification reactions as carboxymethylation. In this study, high-performance CMC (high DS, viscosity, and thickener) was successfully produced from the high cellulose content

textile wastes and the effects of CMC, which has a high DS value, were examined on the consistency and penetration time of cement paste. CP is thickened with water, but the setting time of cement paste is quite short with obtained this method. This is insufficient and undesirable for some application areas. In order to eliminate this deficiency and increase the consistency of the cement, it is desired to increase the setting time by adding thickener agents. Results from the Vicat tests showed that because of the hydrophilic nature and presence of hydroxyl groups on its surface, CMC samples were increased in consistency and setting time of cement paste. It has been observed that CMCs synthesized from three cellulose sources increased the hydration time and consistency of cement paste. The prepared TC_{CMC3} can be an ideal source for the construction industry and other uses area as a thickener. To obtain CMC with different properties by using cellulosic wastes will be an alternative source to contribute to the production of important added products and to solve environmental problems caused by the reduction of textile wastes.

References

- Yıldız Ş, Morcali MH, Zıba CA, Cöpcü B, Dolaz M (2019) Synthesis and Characterization of Cellulose Derivatives from Industrial Towel Wastes. Chemistry Select (4)28: 8358-8364.
- Orhan B, Ziba CA, Morcali MH, Dolaz M (2018) Synthesis of hydroxyethyl cellulose from industrial waste using microwave irradiation. Sustainable Environment Research 28(6): 403-411.
- EN 196-3 Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness.
- Figmig E, Estokova A (2019) Study of temperature influence of cement and water on the fresh cement paste consistency. IOP Conf.Ser.Mater. Sci. Eng. 549: 012031.
- Mishra PC, Singh VK, Narang KK, Singh NK (2003) Effect of carboxymethyl-cellulose on the properties of cement. Materials and Engineering: A 357(1-2):13-19.
- Bruere GM (1966) Set-retarding Effects of Sugars in Portland Cement Pastes. Nature 212(5061): 502-503.

Hidroksil Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalitik Özellikleri

Cengiz Ayhan Zıba[1*], Mustafa Dolaz[2,3]
[1]Kimya Teknolojileri Bölümü, Afşin Meslek Yüksekokulu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
[2]Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye
[3] Kırgız-Türk Manas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bişkek, Kırgız Cumhuriyeti
caziba@ksu.edu.tr

Özet: Bu çalışmada, iki yeni salisiliden hidroksil ligandı (HL1 ve HL2) ve bunların metal kompleksleri (Cu2+, Mn2+, Fe3+, Ru3+, Cr3+ ve VO2+) sentezlenmiş ve spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. HL1 ligandının moleküler yapısı, tek kristalli X-ışını kırınım çalışmasıyla belirlendi. Schiff bazı metal komplekslerinin H2O2 ortamında benzil alkol oksidasyonu üzerindeki katalitik etkileri araştırılmıştır. Bu oksidasyon reaksiyonunda, benzil alkolün benzaldehite ve benzoik aside dönüşüm yüzdesi, gaz kromatografisi (GC) yöntemi ile %benzaldehit ve %benzoik asit olarak belirlendi. Sonuç olarak sentezlenen yeni metal komplekslerinden Co- ve Mn- komplekslerinin % 97-98 dönüşüm ile benzil alkol dönüşümünde en yüksek katalitik etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bunun yanında katalizörsüz ortamda sadece %7 olan benzoik asit oluşumu MnL1 (% 39) ve VOL1 (% 58) metal komplekslerinde yüksek oranda gerçekleşmiştir.
Anahtar Kelimeler: Schiff bazı; Katalizör; Benzil alkol oksidasyonu

1. Giriş

Schiff bazı, karbonil grubunun (C=O) azometin grubu (C=N) ile değiştirildiği bir aldehit veya keton bileşikleridir. Schiff baz ligandları, imin azotu ve genellikle aldehite bağlı diğer bir grup üzerinden metallere koordine olmaktadırlar [1-4]. Schiff baz metal kompleksleri, birçok biyolojik sistemde önemli katalitik aktivite sergiler ve polimerizasyon veya oksidasyon reaksiyonlarında verimli malzemeler olarak kullanılır [5-12]. Schiff baz ligandlarının geçiş metali kompleksleri, hem homojen hem de heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak uygulanmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Schiff baz metal komplekslerinin çoğunun özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Schiff baz metal komplekslerinin sülfitlerin, aldehitlerin, fenollerin ve stirenlerin oksidasyonunda katalitik bir etkiye sahip olduğu da bilinmektedir [13-16].

Azometin bileşiklerinin önemi nedeniyle burada iki yeni azometin bileşiği sentezlenmiş ve spektral özellikleri incelenmiştir. Ligandların ve komplekslerinin önerilen yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR, IR, Kütle spektrum verileri ve elementel analiz sonuçları sunulmuştur. Son olarak, metal komplekslerin H_2O_2 ortamında benzil alkolun oksidasyonundaki katalitik özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

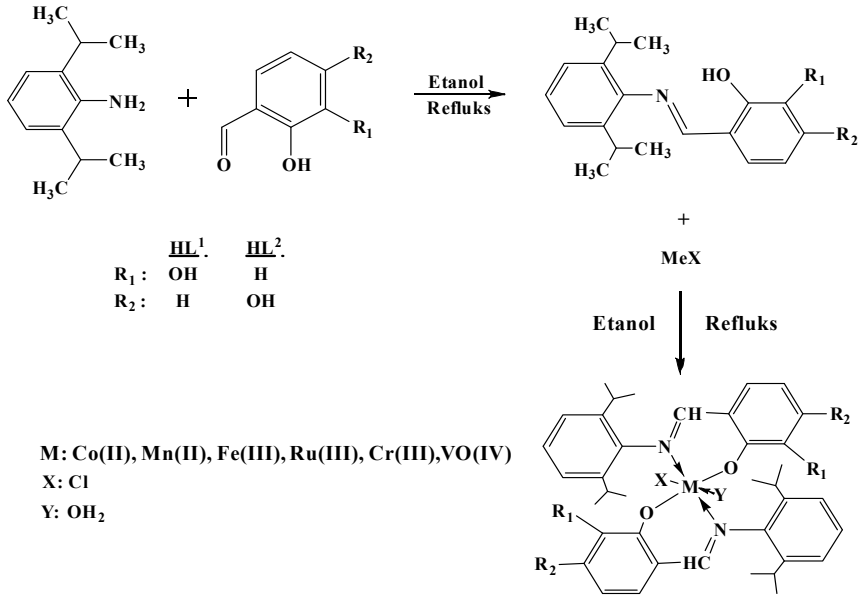
2.1. Genel

Tüm başlangıç kimyasalları (2,6-diizopropilanilin, 2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit), metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3$.6H2O, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) ve organik çözücüler, Sigma-Aldrich'ten analitik saflıkta satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı. Element analizleri (CHN), Lecochns 932 element

analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Ligandların ve komplekslerinin kızılötesi (IR) spektrumları, Perkin Elmer spektrum 400 FTIR spektrofotometresi ile ATR (4000-450 cm^{-1}) kullanılarak elde edildi. Ligandların ^{1}H-NMR spektrumları Bruker-400MHz cihazında kaydedildi. Dahili standart olarak TMS ve çözücü olarak $CDCl_3$ kullanıldı. X-ışını kristalografisi için veri toplama işlemi Bruker APEX2 CCD difraktometresi kullanılarak tamamlandı ve veri indirgeme Bruker SAINT [17] kullanılarak gerçekleştirildi. Yapıyı çözmek için SHELXS97 ve yapıyı iyileştirmek için SHELXL2014/6 kullanıldı [18,19].

2.2. Schiff bazlı ligandların (HL^1, HL^2) ve Metal komplekslerinin sentezi

2,6-diizopropilanilin (1.779 g, 10 mmol), etanol (30 mL) içerisinde çözdürüldü ve ilgili aldehit (2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit) (0,138 g, 10 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti 6 saat süreyle reflüks edildi sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürünler hekzan ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. HL^1 ligandının tek kristali, $CHCl_3$ çözeltisinden yeniden kristalleştirme ile elde edildi. Ligandların Co(II), Mn(II), Fe(III), Ru(III), Cr(III) ve VO(II) kompleksleri genel prosedüre göre sentezlendi; metal tuzlarından ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) (1mmol) ve Schiff bazı ligandlarından (0.595 g, 2 mmol) herbiri ayrı ayrı etanol (30ml) içerisine ilave edildi. Elde edilen çözeltiler 6 saat süreyle reflüks edildi. Katı ürünler alınarak hekzan ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 1). Sentezlenen ürünlerin analitik değerleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1. Schiff baz ligandlarının ve Metal komplekslerinin sentezi

HL^1 : $C_{19}H_{23}NO_2$; MW: 297,39 g/mol, e.n.: 134 °C, verim %92, renk: kırmızı. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 76,66 (76,73); H 7,87 (7,80); N 4,77 (4,71). FTIR (υ, cm^{-1}, ATR): 3451 υ(OH); 2962υ(alifatik düzlem içi, C-H); 1455-1583υ(aromatik, C-H); 1629υ(C=N); 1177υ(C-O); 762 υ(aromatik halka, düzlem dışı, C-H). ^{1}HNMR: ($CDCl_3$,δ, ppm): 1,22 (12H, dublet, –CH_3 isopropil grubu); 3,02 (2H, septet, –CH–isopropil grubu); 6,90-7,23 (6H, multiplet, aromatik C–H); 8.32 (1H, singlet, –CH=N–).

HL^2 : $C_{19}H_{23}NO_2$; molekül ağırlığı: 297,39 g/mol, erime noktası: 140 °C, verim %95, renk: turuncu. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C 76,18 (76,73); H 7,83

(7,80); N 4,68 (4,71). FTIR (υ, cm^{-1}, ATR): 3162 υ(OH); 2960υ(alifatik düzlem içi, C-H); 1463-1584 υ(aromatik, C-H); 1626υ(C=N); 1169 υ(C-O); 751 υ(aromatik halka, düzlem dışı, C-H). ^{1}H-NMR: ($CDCl_3$, δ, ppm): 1,22 (12H, dublet, $–CH_3$ isopropilgrubu); 3,05 (2H, septet,–CH–isopropilgrubu); 6,48-7,22 (6H, multiplet, aromatik C–H); 8,15 (1H,singlet, –CH=N–).

[HL^1-Co]; Verim: %84. Renk: Kahverengi. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan [Co(L^1)$_2$] $C_{38}H_{44}N_2O_4Co$ (MW: 669.73 g/mol): C, 68.15; H, 6.79; N, 4.09 Bulunan (%): C, 68.33; H, 6.80; N, 4.20. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3458, 2961, 1620, 1583, 1456, 1365, 1324, 1269, 1202, 1176, 1100, 1058, 1028, 933, 867, 836, 800, 777, 761, 723, 504 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 635.16 (100%) {[Co(L^1)$_2$-OH]H}$^+$, 651.16 (31.48%) {[Co(L^1)$_2$]H}$^+$.

[HL^1-Mn]; Verim: %81. Renk: Turuncu. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan [Mn(L^1)$_2$] $C_{38}H_{44}N_2O_4Mn$ (MW: 647.27 g/mol): C, 70.47; H, 6.85; N, 4.33 Bulunan (%): C, 70.61; H, 6.80; N, 4.31. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3458, 2962, 1621, 1584, 1455, 1365, 1324, 1269, 1201, 1177, 1100, 1058, 1028, 933, 868, 837, 800, 777, 761, 724, 506 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 648.13 (100%) {[Mn(L^1)$_2$]H}$^+$, 630.29 (10.27%) {[Mn(L^1)$_2$-OH]H}$^+$.

[HL^1-Fe]; Verim: %83. Renk: Siyah. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan [Fe(L^1)$_2$ClH_2O] $C_{38}H_{44}N_2O_4FeCl.H_2O$ (MW: 719.52 g/mol): C, 63.43; H, 6.16; N, 3.89 Bulunan (%): C, 62.78; H, 6.03; N, 3.68. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2962, 1621, 1462, 1364, 1241, 1219, 1161, 1096, 1042, 983, 867, 799, 783, 764, 734, 615, 505 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 648.13 (100%) {[Fe(L^1)$_2$]H}$^+$, 684.11 (13.54%) {[Fe(L^1)$_2$Cl]H}$^+$.

[HL^1-Cr]; Verim: % 84. Renk: Kahverengi. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan [Cr(L^1)$_2$ClH_2O] $C_{38}H_{44}N_2O_4CrCl.H_2O$ (MW: 697.25 g/mol): C, 65.37; H, 6.64; N, 4.01 Bulunan (%): C, 64.90; H, 6.34; N, 3.95. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1621, 1548, 1385, 1364, 1244, 1219, 1162, 1043, 867, 798, 764, 733, 644, 593, 504 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 644.09 (37.64%) {[Cr(L^1)$_2$]H}$^+$, 680.13 (81.21%) {[Cr(L^1)$_2$Cl]H}$^+$.

[HL^1-Ru]; Verim: %96. Renk: Siyah. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan [Ru(L^1)$_2$ClH_2O] $C_{38}H_{44}N_2O_4RuCl.H_2O$ (MW: 837.27 g/mol): C, 54.50; H, 6.74; N, 3.35 Bulunan (%): C, 54.48; H, 6.47; N, 3.26. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2962, 1621, 1581, 1462, 1386, 1219, 1162, 1043, 866, 764, 733, 617, 506 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 729.05 (48.80%) {[Ru(L^1)$_2$ Cl]H}$^+$, 692.18 (9.66%) {[Ru(L^1)$_2$]H}$^+$.

[HL^1-VO]; Verim: %94. Renk: Siyah. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan [VO(L^1)$_2$] $C_{38}H_{44}N_2O_4VO$ (MW: 767.33 g/mol): C, 59.44; H, 7.35; N, 3.65 Bulunan (%): C, 59.22; H, 7.25; N, 3.57. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1622, 1568, 1456, 1386, 1364, 1219, 1171, 1044, 849, 736, 618, 497 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 616.05 (38.60%) {[VO(L^1)$_2$]H}$^+$.

[HL^2-Co]; Verim: %96. Renk: Yeşil. Elemental analiz verileri: Anal.(%) Calculated for [Co(L^2)$_2$] $C_{38}H_{44}N_2O_4Co$ (MW: 687.28 g/mol): C, 66.32; H, 7.04; N, 4.07 Bulunan (%): C, 66.32; H, 7.08; N, 4.10. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3478, 2961, 1619, 1594, 1518, 1455, 1362, 1324, 1255, 1214, 1169, 1121, 1058, 977, 931, 876, 851, 795, 752, 645, 477

cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 652.12 (100%) $\{[Co(L^2)_2]H\}^+$, 635.19 (12.32%) $\{[Co(L^2)_2\text{-}OH]H\}^+$.

[HL^2-Mn]; Verim: %97. Renk: Bej. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan $[Mn(L^2)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4Mn$ (MW: 647.27 g/mol): C, 63.41; H, 7.28; N, 3.89 Bulunan (%): C, 63.38; H, 7.20; N, 3.81. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3197, 2961, 1618, 1584, 1495, 1323, 1255, 1214, 1169, 1121, 1058, 977, 876, 839, 794, 752, 645, 478, 461 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 646.29 (11.32%) $\{[Mn(L^1)_2]H\}^+$, 632.19 (10.68%) $\{[Mn(L^1)_2\text{-}OH]H\}^+$.

[HL^2-Fe]; Verim: %72. Renk: Siyah. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan $[Fe(L^2)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4FeCl.H_2O$ (MW: 774.15 g/mol): C, 58.96; H, 7.03; N, 3.62 Bulunan (%): C, 58.85; H, 7.11; N, 3.69. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2962, 1603, 1537, 1463, 1317, 1225, 1169, 1123, 977, 851, 795, 751, 544, 484 cm-1. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 684.02 (11,15%) $\{[Fe(L^2)_2Cl]H\}^+$, 649.10 (17.94%) $\{[Fe(L^2)_2]H\}^+$

[HL^2-Cr]; Verim: %84. Renk: Haki. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan $[Cr(L^2)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4CrCl.H_2O$ (MW: 715.26 g/mol): C, 63.72; H, 6.76; N, 3.91 Bulunan (%): C, 63.74; H, 6.72; N, 3.96. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2962, 1580, 1531, 1482, 1385, 1347, 1227, 1173, 1122, 978, 851, 795, 752, 639, 544, 484, 465 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 644.33 (9.13%) $\{[Cr(L^1)_2]H\}^+$, 680.03 (16.28%) $\{[Cr(L^1)_2Cl]H\}^+$.

[HL^2-Ru]; Verim: %63. Renk: Kahverengi. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan $[Ru(L^2)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4RuCl.H_2O$ (MW: 765.33g/mol): C, 59.64; H, 6.32; N, 3.66 Bulunan (%): C, 59.73; H, 6.30; N, 3.61. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2962, 1608, 1581, 1463, 1317, 1224, 1171, 1123, 975, 850, 795, 751, 631, 485 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 727.04 (13.01%) $\{[Ru(L^1)_2\ Cl]H\}^+$, 697.14 (9.83%) $\{[Ru(L^1)_2]H\}^+$.

[HL^2-VO]; Verim: %82. Colour: Siyah. Elemental analiz verileri: Analitik Hesaplanan $[VO(L^2)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4VO$ (MW: 731.78 g/mol): C, 62.37; H, 7.16; N, 3.83 Bulunan (%): C, 62.52; H, 7.14; N, 3.81. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2962, 1620, 1568, 1463, 1320, 1227, 1169, 1021, 974, 852, 794, 750, 603, 545 cm^{-1}. Kütle Spektrumu (ESI) (m/z (rel. intensity), assignment): 615.12 (16.70%) $\{[VO(L^1)_2\ ]H\}^+$.

2.3. HL^1 ligandının Moleküler Yapıları

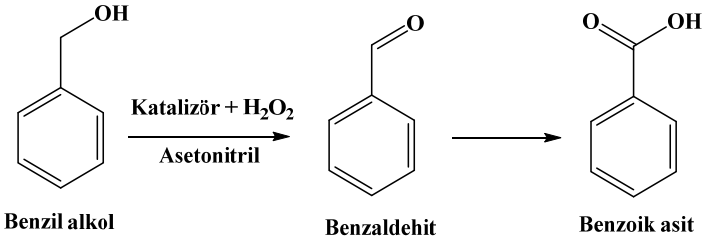
HL^1 için X-ışını kristalografik verileri, Mo-Kα radyasyonu (□ = 0.71073 Å) kullanılarak Bruker ApexII CCD difraktometresi üzerinde 293 (2) K'de toplandı. Veri azaltımı, Bruker SAINT [17] kullanılarak gerçekleştirildi. Yapı, doğrudan yöntemlerle çözüldü ve tüm yansımalar kullanılarak F2'de rafine edildi. Hidrojen olmayan tüm atomlar, anizotropik atomik yer değiştirme parametreleri kullanılarak rafine edildi ve karbon ve oksijen atomlarına bağlanan hidrojen atomları, bir sürme modeli kullanılarak hesaplanan konumlara yerleştirildi ve taşıyıcı atomlara etki eden sıcaklık faktörleri ile rafine edildi. Oksijen atomlarına bağlanan hidrojen atomları, farklı haritalardan yerleştirildi ve taşıyıcı atomlarınkine bağlı olan sıcaklık faktörleriyle rafine edilmelerine izin verildi. Yapı çözümlerinin kristal verileri ve detayları ve iyileştirme Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. HL^1 için kristalografik veriler.

Kimlik kodu		H_2L^1	
Kapalı Formul	$C_{19}H_{23}NO_2$	Molekül ağırlığı	297.38
Kristal sistem	Triclinic	Hacim ($Å^3$)	856,35(9)
Uzay grubu	P-1	Z	2
Birim Hücre a (Å)	8,5894(5)	Abs.katsayısı (mm^{-1})	0,074
b (Å)	9,8725(6)	Toplanan yansıma	46896
c (Å)	11,6217(7)	Bağımsız yansıma [R_{int}]	4285 [0,0372]
α (°)	91,337(2)	R1, wR2 [I>2□(I)]	0,0678;
β (°)	106,887(2)	R1, wR2 (tüm data)	0,0891;
γ (°)	113,159(2)		

2.4. Benzil alkol oksidasyonu

Benzil alkolün benzaldehite ve benzoik aside dönüşüm miktarları, gaz kromatografisi (ZB-1 kolonu (30 m uzunluk, 0.5 nm ID ve 3.0 um film kalınlığı) ve alev iyonizasyon detektörü (FID)) kullanılarak yüzde olarak belirlendi. Benzil alkolün katalitik oksidasyonu şu şekilde gerçekleştirildi: katalizör (0.01 mmol), benzil alkol (1 mmol) ve H_2O_2 (2 mmol) 80 °C'de 8 saat reflüks edildi. Katalizör: substrat: oksidan oranı sırasıyla 1: 100: 200'dür. Kompleksler 5 mL asetonitril içinde çözüldü ve daha sonra her bir oksidasyon deneyi için benzil alkol ve H_2O_2 eklendi (Şekil 2). Oksidasyondan sonra 20 µl numune alındı ve 2 mL'ye asetonitril ile tamamlanarak analiz ve karakterize etmek için GC cihazına enjekte edildi. Benzaldehit ve benzoik asidin dönüşüm yüzdesi, analizlerden önce hazırlanan bir kalibrasyon eğrisinden hesaplandı [20-22].



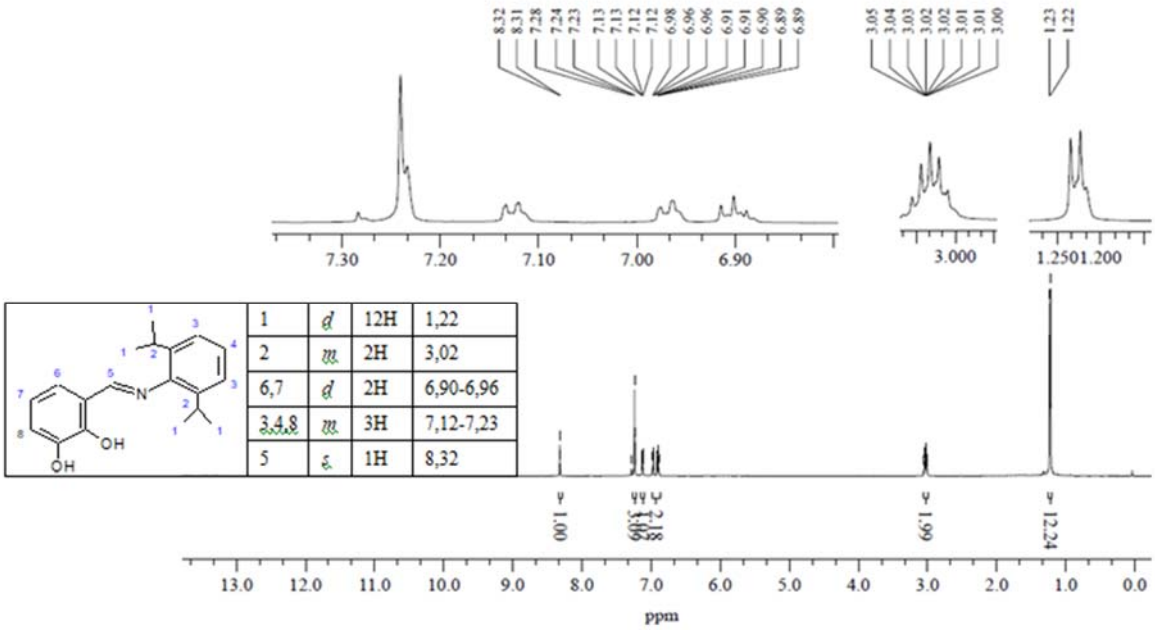
Şekil 2. Benzilalkolun oksidasyon reaksiyonu

3. Sonuç ve Tartışma

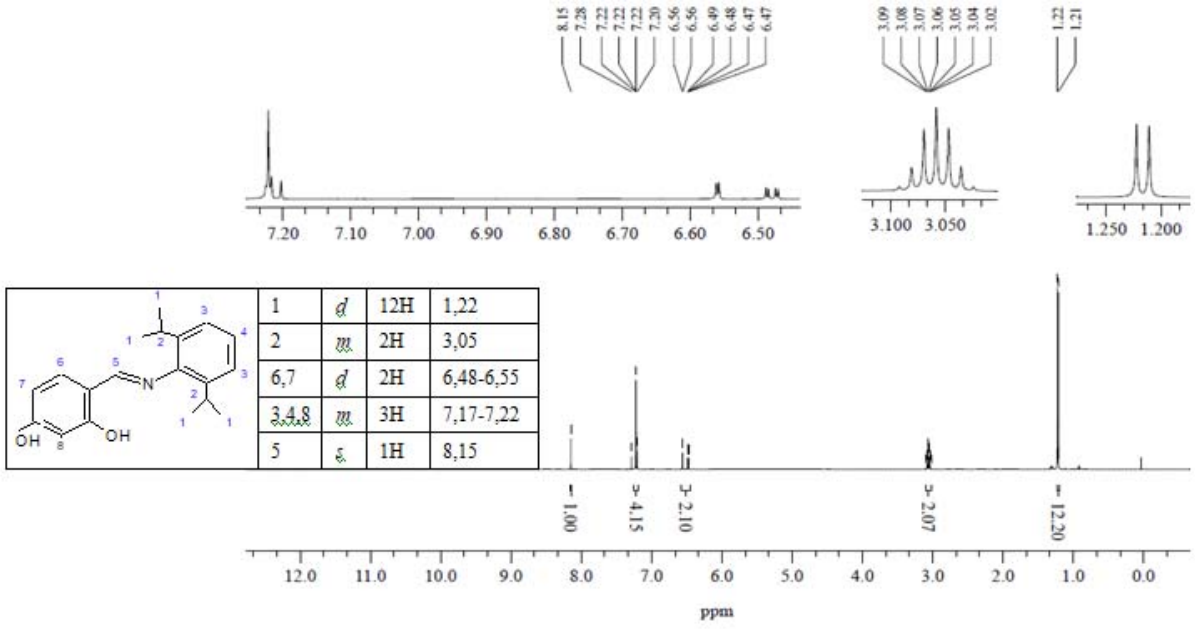
Bu çalışmada, iki yeni hidroksil grubu içeren Schiff baz ligandı ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiş ve spektroskopik ve analitik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Metal komplekslerinin tek kristalleri organik çözücülerden izole edilmedi için metal komplekslerinin katı yapıları, tek kristalli X-ışını analizi kullanılarak belirlenmedi. Bununla birlikte komplekslerin yapıları, Şekillerde gösterildiği gibi analitik ve spektroskopik verilerle önerilmiştir. Ligandların elementel analiz verileri ve metal kompleksleri teorik değerlerle uyumludur. Elemental analiz verileri, metal komplekslerinde metal: ligand oranının 1:2 olduğu gösterilmiştir. Analiz verileri, komplekslerin önerilen yapısı ile desteklenmiştir.

Ligandların ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 3-4'de gösterilmiştir. Bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde kaydedildi. HL^1 ve HL^2 'nin spektrumlarında, 1.22 ppm aralığındaki ikili sinyaller CH_3 hidrojen atomlarına atfedilebilir. 3,02–3,05 ppm aralığında sinyaller -CH_2- grubu protonlarına atanabilir. -CH_2- proton sinyalleri her iki ligand için 6.48-7.23 ppm aralığında gözlendi. Ligandların belirleyici azometin (-CH=N-) protonu 8.15–8.32 ppm aralığında tekli sinyal olarak görüldü [23].



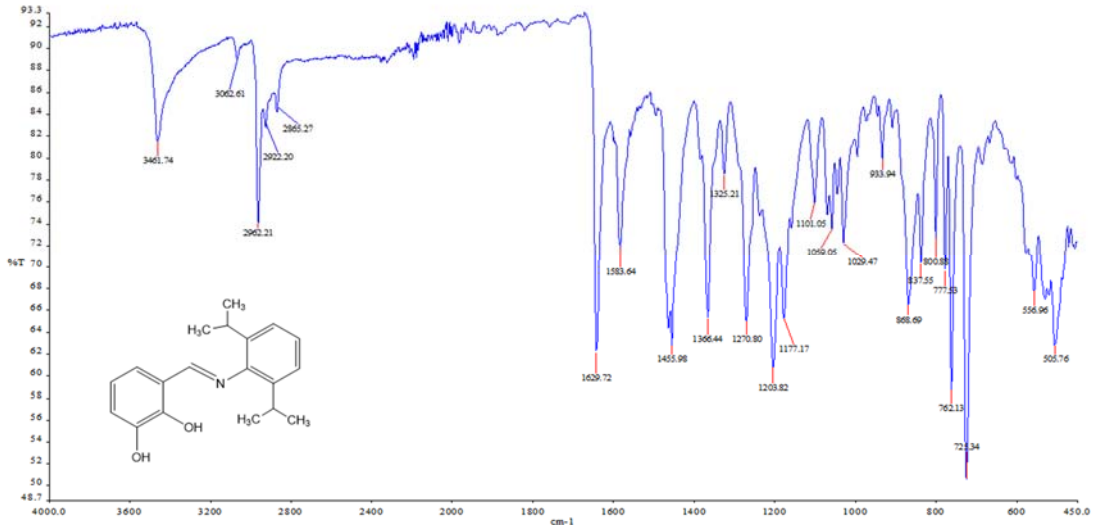
Şekil 3. HL^1 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4. HL^2 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

Ligandların (HL^1 ve HL^2) ve bunların komplekslerinin kızılötesi spektrumları incelenmiştir. Daha sonra, ligandların metal iyonlarına koordinasyonuna erişmek için ligandların kızılötesi spektrumları metal kompleksleri ile karşılaştırıldı. Schiff baz ligandlarının (HL^1 ve HL^2) FT-IR spektrumlarında, ν(C=O) aldehit grubu titreşimlerinin

olmaması ve 1629 cm^{-1}'de yeni bir bant oluşumu, Schiff baz ligandlarının oluşumunu doğrulamıştır. HL^1'in FT-IR spektrumu Şekil 5'te gösterilmektedir. Kızılötesi spektral verilerde, 2960–2845 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar alifatik ν(C–H) titreşimlerine atfedilebilir. Azometin ν(CH=N) bandı gerilmesi, her iki ligand için 1629 ve 1626 cm^{-1} gözlendi. Schiff baz ligandlarında -CH=N germe frekanslarının metal komplekslerinde daha düşük dalga sayısı değerlerine kayması, azometin azotunun metal iyonlarına koordinasyonunu gösterdi. Bu durum azometin nitrojeninin metal iyonlarıyla koordine edildiğini gösterir. Metal komplekslerinin IR spektrumlarında ise sırasıyla 1603-1620 cm^{-1} aralığında imin bağ gerilmeleri gözlendi. Ligandların spektrumlarında, fenolik grup ν(OH) nedeniyle geniş bant 3100-3500 cm^{-1} aralığında gözlendi [24-28].



Şekil 5 . HL^1 Ligandının FTIR spektrumu

3.1. HL^1 ligandının moleküler yapısı

Bileşiğin moleküler yapısında fenol halkasındaki sübsitüe grublar ile iki aromatik halka arasındaki dihedral açıdan birbirinden farklıdır. Bileşikteki tüm bağ uzunlukları ve açıları normal aralıklardadır. Fenil halkalardaki tüm bağ uzunlukları ve açıları normal Csp2-Csp2 değerleri içindedir. X-ışını verileri, bileşikde katı halde fenol-imin tautomer biçimini tercih ettiğini ortaya koymaktadır. Azometin bağlantı mesafeleri normal C=N değerleri aralığında olup seçilen bağ uzunlukları ve açıları Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. HL^1 için seçilen bağ uzunlukları ve açıları (Å, º)

			HL^1		
N(1)-C(6)	1,4283(19)	N(2)-C(26)	-	C(13)-N(1)-C(6)	120,72(14)
N(1)-C(13)	1,277(2)	N(2)-C(33)	-	C(33)-N(2)-C(26)	-
O(1)-C(15)	1,346(2)	O(3)-C(35)	-		

O1 - N1 arasındaki bileşikte bir S(6) hidrojen bağ motifi üreten molekül içi fenol-imin hidrojen bağları vardır. Ligand HL^1, bir ikinci hidroksil grubunu içerir ve bu, bir S(5) motifi oluşturan fenolik oksijen atomu (O2⋯O1) ile bir intramoleküler hidrojen bağı oluşturmaktadır. Bu ikinci hidroksil grubu ayrıca komşu bir molekülün fenolik oksijen atomuyla moleküller arası bir hidrojen bağı oluşturur ve sonuçta D_2^2 (4) hidrojen bağ

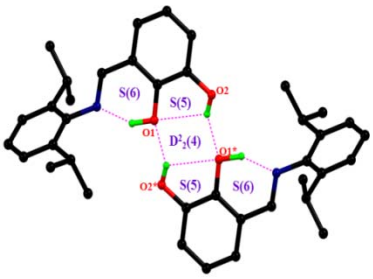
motifli bir hidrojen ile bağlanmış dimer meydana gelir (simetri işlemi -x+1, -y+1, -z +1) Şekil 2'da gösterildiği gibi. Hidrojen bağ parametreleri Tablo 3'de listelenmiştir.

Tablo 3. Bileşikler için hidrojen bağ parametreleri

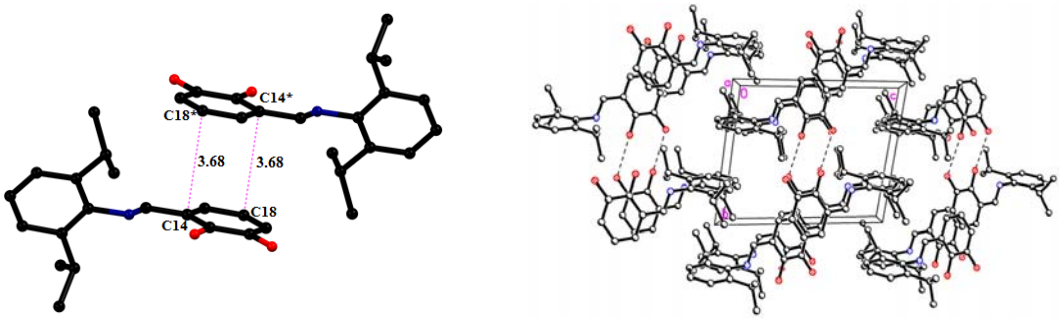
	D-H····A	D-H	H····A	D····A	<(DHA)
HL^1	O1-H1A····N1	0,99(3)	1,65(3)	2,5604(18)	151(2)
HL^1	O2-H2A····O1	0,80(4)	2,32(4)	2,7212(19)	111(3)
HL^1	O2-H2A····O1^i	0,80(4)	2,14(4)	2,866(2)	150(4)

Simetri işlemi i: –x, 0.5+y, 0.5-z

Aromatik halkalar, izopropil gruplarının sterik engellemesine bağlı olarak düzlemsellikten oldukça fazla bükülmüştür. İki aromatik halka (C1/ C6-C14 / C19) arasındaki dihedral açılar HL^1 için 66,24 (7) dir. HL^1'de π-π fenil-fenil etkileşimine dair bir kanıt vardır. HL^1'de, bileşiğin C14-C19-C18 bölümlemesi, bitişik bir molekülün aynı kesitiyle simetri işlemi 1-x, -y, 1-z altında, 4.02 Å 'luk düzlemsel ayrımla istiflenir; C14 ve C18 3,68 A° ile ayrılır (Şekil 6). Bileşiklerin paketleme düzeni HL^1, π-π istifleme ve CH····O zayıf hidrojen bağı tipi etkileşimleriyle ve ekseni inceleyen HL^1 paketleme diyagramı ile belirlendi (Şekil 7).



Şekil 6. HL^1'deki hidrojen bağ dimeri. Berraklık sağlamak için karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları atlanmıştır (simetri işlemi*:–x, 0,5+y, 0,5-z).



Şekil 7. H_2L^1'deki π-π istifleme etkileşimleri (simetri işlemi*:-x, -y, 1-z) ve diyagramı.

3.2. Metal Komplekslerin Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalizör Etkisi

Metal komplekslerinin katalizör etkisi benzil alkolün oksidasyonu üzerinde araştırılmıştır. Benzil alkolün oksidasyon reaksiyonu başlatıldıktan 30 dakika, 1, 2, 4 ve 8 saat sonra alınarak, benzaldehit ve benzoik asit oluşumu Gaz Kromatografisi (GC) [19-22] ile belirlenmiştir. Benzil alkolün oksidasyonunda, metal komplekslerinin katalizindeki dönüşümlerin katalizörsüz oksidasyona göre daha yüksek olduğu

görülmüştür. Bunların arasında Co, Mn ve Ru metal komplekslerinin katalizinde % 90'ın üzerinde toplam dönüşüm gözlenmiş, yine VOL^1 katalizöründe % 90'dan fazla ve en çok benzoik asit dönüşümü gerçekleşmiştir. MnL^1 ve VOL^1 katalizöründe en fazla miktarda benzoik asit oluşumu sırasıyla %39 ve %58 gözlenmiştir. En az dönüşüm Fe metal komplekslerinde (%70 ve % 81) gözlendi (Şekil 8, 9). Literatürde ise benzer yapıdaki Schiff baz metal komplekslerinin, benzil alkolün %40 ila %90'ı kadar katalitik oksidasyon verimliliğine sahip olduğu görülebilmektedir [29-32].



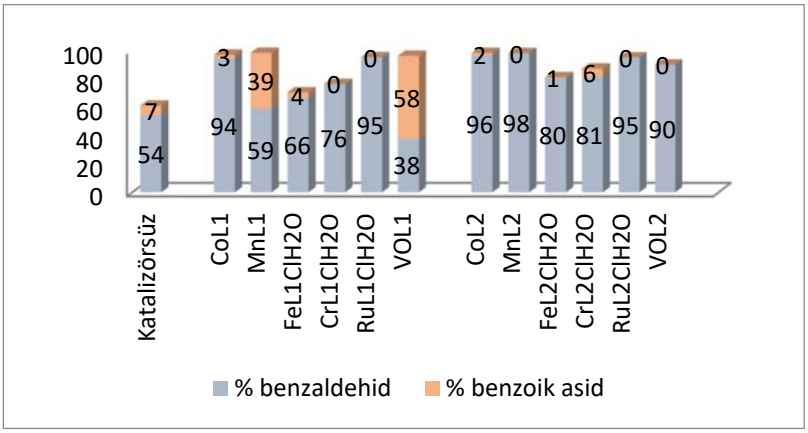
	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CoL1	45.40	60.54	93.45	93.50	94.23
MnL1	20.36	30.52	59.99	59.60	59.10
FeL1ClH2O	28.36	64.52	67.77	66.52	66.45
CrL1ClH2O	53.62	73.31	76.54	75.20	76.36
RuL1ClH2O	86.32	95.84	95.42	96.32	95.12
VOL1	28.47	35.04	36.20	35.60	37.80

	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CoL1	0.30	1.25	2.53	2.60	2.65
MnL1	17.22	29.34	38.40	39.21	39.20
FeL1ClH2O	1.23	2.59	3.82	3.96	3.9
CrL1ClH2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
RuL1ClH2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
VOL1	40.36	58.82	57.84	57.24	58.32

	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CoL2	32.31	87.12	96.73	95.78	96.34
MnL2	78.32	96.45	98.15	97.40	98.11
FeL2ClH2O	20.36	50.47	78.31	80.32	80.47
CrL2ClH2O	36.78	70.32	76.91	80.25	81.32
RuL2ClH2O	78.32	80.32	85.36	98.48	98.32
VOL2	85.12	87.35	89.32	90.43	90.46

	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CoL2	1.74	1.70	1.69	1.75	1.78
MnL2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeL2ClH2O	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
CrL2ClH2O	2.78	3.45	4.92	4.90	5.80
RuL2ClH2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
VOL2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Şekil 8. Benzil alkol oksidasyonunda süreye bağlı %benzaldehit ve %benzoik asid dönüşümleri



Şekil 9. Benzil alkol oksidasyonunda toplam %benzaldehit ve %benzoik asid dönüşümleri

4. Sonuç

Özetle, iki yeni Schiff baz ligandı ve bunların Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+} ve VO^{2+} kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Elemental analizler sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimini doğrularken FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopisi Ligandlardaki fonksiyonel grupları ve –HC=N- imin gruplarını doğrular. Komplekslerin metal-ligand oranları 1:2 olarak bulunmuştur. Schiff bazı ligandı HL^{1}'in kristal yapısı, tek kristalli X-ışını kırınım analizi ile başarıyla belirlenmiştir. Sentezlenen kompleksler, benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Co-, Mn-, Ru- ve VO-kompleksleri belirlenen koşullar altında oksitlenmiş ürünlerde daha verimli dönüşüm sağladığı bulunmuştur. Bunu yanında Co ve Mn metal komplekslerinin % 97-98 benzil alkol dönüşümünde en yüksek katalitik etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Maksimum % benzoik asit oluşumu ise MnL^{1} (% 39) ve VOL^{1} (%58) metal komplekslerinde görülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (BAP proje no: 2013 / 2-27 D) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, kataliz ve X-ışını kristalografik çalışmalarında yardımcı oldukları için Prof. Dr. Serhan Uruş ve Prof. Dr. Muhammet Köse'ye teşekkür eder.

Ek bilgi

CCDC 1466491, HL^{1} bileşikleri için tamamlayıcı kristalografik verileri içerir. Veriler www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif üzerinden, data_request@ccdc.cam.ac.uk e-posta ile veya The Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road ile iletişime geçilerek ücretsiz olarak elde edilebilir. Cambridge CB2 1EZ, İngiltere. Faks: +44 (0) 1223−336033.

Kaynaklar

- G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc Cleverty, Properties and Applications of Coordination Compounds, Pergamon Press, Oxford 1987.
- M. Dolaz, M. Tümer, Trans. Metal Chem. 2004, 29, 5516.
- A. Filarowski, A. Koll, T. Glowiok, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2002, 2, 835.
- P. A. Vigato, S. Tamburini, Coor. Chem. Rev. 2004, 248, 1717.
- A. M. Abu-Dief, I. M. A. Mohamed, Basic J. and Appl. Scien. 2015, 4, 119.
- A. Y. Robin, K. M. Fromm, Coor. Chem. Rev. 2006, 250, 2127.
- Ahmed M Abu-Dief, Raúl Díaz-Torres, Eva Carolina Sañudo, Laila H Abdel-Rahman, Núria Aliaga-Alcalde, Polyhedron 64. 2013, 203-208.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M. S. S. Adam, S. K. Hamdan, Catal. Lett. 2016, 146, 1373.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M Basha, A. A. H. Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. 2017, 31 (11), e3750.
- S. I. Al-Saeedi, L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, S. M. Abdel-Fatah, T. M. Alotaibi, A. M. Alsalme, A. Nafady, Catalysts. 2018, 8, 452.
- L. H. Abdel-Rahman, Ahmed M Abu-Dief, Mohamed R Shehata, Faten M Atlam, Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. 2019, 33(4) e4699.
- Ahmed M. Abu-Dief Laila H. Abdel-Rahman Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. 2020;34(2) e5373.

- G. Ceyhan, M. Kose, M. Tumer, I. Demirtas, Spect. Chim Acta Part A. 2015, 149, 731.
- P. I. Nagy, W. M. F. Fabian, J. Phys. Chem. B. 2006,110, 25026.
- W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2801.
- M. Dolaz, M. Kose, Appl Organometal Chem. 2019, 33, e4970.
- Bruker, APEX2 and SAINT Bruker AXS Inc. 1998.
- G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A. 2008, 64, 112.
- A. Mobinikhaledi, M. Zendehdel, P. Safari, Transition Met Chem. 2014, 39, 431–442.
- G.C. Behera, K.M. Parida, Appl Catal A: General. 2012, 413– 414, 245– 253.
- W. A. Herrmann, J. P. Zoller, R. W. Fischer, J Organometc Chem. 1999 ,579, 404–407.
- A. Dasgupta, P.E. Humphrey, J Chromatogr B. 1998, 708, 299–303.
- C. A. Tellez, S. V. de Souza, W. O. Lin, Spectrochim. Acta A. 2000, 56, 653.
- L.H. Abdel-Rahman, R.M. El-Khatib, L.A.E. Nassr, A.M. Abu-Dief, M. Ismael, and A.A. Seleem, Spectrochim. Acta. 2014, 117, 366.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M. O. Aboelez, A. A. H. Abdel-Mawgoud, J. Photochem. Photobiol. B. 2017, 170, 271.
- Laila H. Abdel-Rahman, M.S Adam, Ahmed M. Abu-Dief, H. Moustafa, M. Basha, Ahmed H. Aboria, Badriah Saad Al-Farhan, H. El-Sayed Ahmed, Appl Organometal Chem. 2018;32:e4527
- Ahmed M. Abu-Dief, Hussein M. El-Sagher, Mohamed R. Shehata, Appl Organometal Chem. 2019;33:e4943.
- LH Abdel-Rahman, AM Abu-Dief, H Moustafa, AAH Abdel-Mawgoud, Arabian J. of Chem. 2020, 13 (1), 649-670.
- A.B. Sorokin, S.L. Kachkarova-Sorokina, C. Donze, C. Pinel, P. Gallezot, Top Catalysis. 2009, 27, Nos. 1–4, February.
- H. R. Mardani, H. Golchoubian , J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, 259, 197–200.
- J.A.L. da Silva, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, Coord. Chem. Rev. 2011, 255, 2232-2248.
- P.L. Bragd, H. van Bekkum, A.C. Besemer, Topics in Catal. 2004. 27, 1–4.

Hidroksil Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Nişasta Oksidasyonundaki Katalitik Özellikleri

Cengiz Ayhan Zıba[1], Mustafa Dolaz[2,3]
[1]Kimya Teknolojileri Bölümü, Afşin Meslek Yüksekokulu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
[2]Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye
[3] Kırgız-Türk Manas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bişkek, Kırgız Cumhuriyeti
caziba@ksu.edu.tr

Özet: Önceki çalışmalarımızda hidroksil grupları içeren iki yeni Schiff bazı (2,6-diizopropilanilin ile 2,3-dihidroksibenzaldehit (HL1) ve 2,4-dihidroksibenzaldehit (HL2)) bunların metal kompleksleri (Cu2+, Mn2+, Fe3+, Ru3+, Cr3+ ve VO2+) sentezlenmiş ve spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu çalışmada, sentezlenen yeni Schiff bazı metal komplekslerinin patates nişastası (PS) oksidasyonu üzerindeki katalitik etkileri H2O2 ortamında araştırılmıştır. Patates nişastasının glikoz halkalarındaki karbonil ve karboksil içerikleri titrimetrik yöntemle belirlenmiş ve nişasta oksidasyon derecesi (DSCHO ve DSCOOH değerleri) hesaplanmıştır. Okside edilmiş nisastanın DTA/TG ile termal analizleri, XRD ve SEM analizleri ile morfolojileri incelenmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen metal komplekslerinden, PS'nin oksidasyonunda VOL1 kompleksi, DSToplam=0.96 değeriyle en yüksek katalitik etkiye olup MnL1 ve CrL2ClH2O kompleklerinde ise sırasıyla DSToplam=0.86 ve DSToplam=0.80 olarak bulunmuştur.
Anahtar Kelimeler: Schiff bazı; Katalizör; Nişasta oksidasyonu

1. Giriş

Schiff bazı, karbonil grubunun (C=O) azometin grubu (C=N) ile değiştirildiği bir aldehit veya ketonun bileşikleridir. Schiff baz ligandları, imin azotu ve genellikle aldehite bağlı diğer bir grup üzerinden metallere koordine olmaktadırlar [1-4]. Schiff baz metal kompleksleri, birçok biyolojik sistemde önemli katalitik aktivite gösterir ve polimerizasyon veya oksidasyon reaksiyonlarında verimli malzemeler olarak kullanılır [5-12]. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Schiff baz metal komplekslerinin çoğunun özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Schiff bazı ligandlarının geçiş metali kompleksleri, hem homojen hem de heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak uygulanmaktadır [13-16].

Nişasta, susuz glikoz birimlerinden (AGU) oluşan doğal bir biyopolimerdir. Nişasta granülleri esas olarak, kristalin doğrusal basit amiloz zinciri ve amorf dallı kompleks amilopektin polimerleri olan iki ana glikoz polimerinden oluşur. Her bir AGU monomerinin toplam üç hidroksil grubu (-OH) vardır; biri C-6 karbon atomuna bağlı, ikisi ikincil olarak C-2 ve C-3 konumunda karbon atomlarına bağlıdır. Oksidasyon sırasında, nişasta moleküllerinin hidroksil grupları önce karbonil gruplarına ve ardından karboksil gruplarına oksitlenir. Sonuç olarak, hidroksil grupları karboksil grubuna dönüşür. Bu nedenle, bir nişasta molekülündeki karbonil ve karboksil gruplarının (Şekil 2) miktarı, nişasta oksidasyonunun derecesini (DS) gösterir [17-18]. Nişasta polimerinin amiloz ve amilopektin zincirlerinde farklı oranlarda karbonil ve karboksil gruplarının oluşmasıyla, birçok endüstriyel uygulamada bunu ilginç kılmaktadır. Birçok çalışmada sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, ozon ve sodyum periyodat gibi farklı

oksitleyiciler kullanılmış ve meydana gelen reaksiyon mekanizmaları araştırılmıştır. Bu oksitleyici ajanlar nişastanın fizikokimyasal, termal, morfolojik özelliklerini ve moleküler yapısını etkiler [19,20]. Oksitlenmiş nişastanın yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin değiştirilebilirliği, botanik kökenine ve moleküler yapıya, kristalin bölgenin konumuna, amorfun boyutuna, oksidasyonda kullanılan maddeye ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Oksidasyonun en çok nişasta granüllerinin amorf bölgesinde meydana geldiği bilinmektedir, çünkü yüksek amilaz içeriği kristal bölgeleri artırarak nişasta molekülünü daha kararlı hale getirir [21-23].

Önceki yazımızda, alkan oksidasyonunun sentezini ve yapısal karakterizasyonunu ve katalitik özelliklerini rapor etmiştik [16]. Azometin bileşiklerinin önemi nedeniyle ve fonksiyonel gruplara sahip Schiff bazı bileşiklerinin sentezine olan ilgimizin bir devamı olarak, burada önceki çalışmamızda sentezlenen iki yeni azometin bileşiğinin ligandlarının ve komplekslerinin önerilen yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu çalışmada ise sentezlenen yeni Shiff bazı metal kompleklerinin, patates nişastası (PS) oksidasyonun H_2O_2 ortamındaki katalitik özellikleri incelenmiştir.

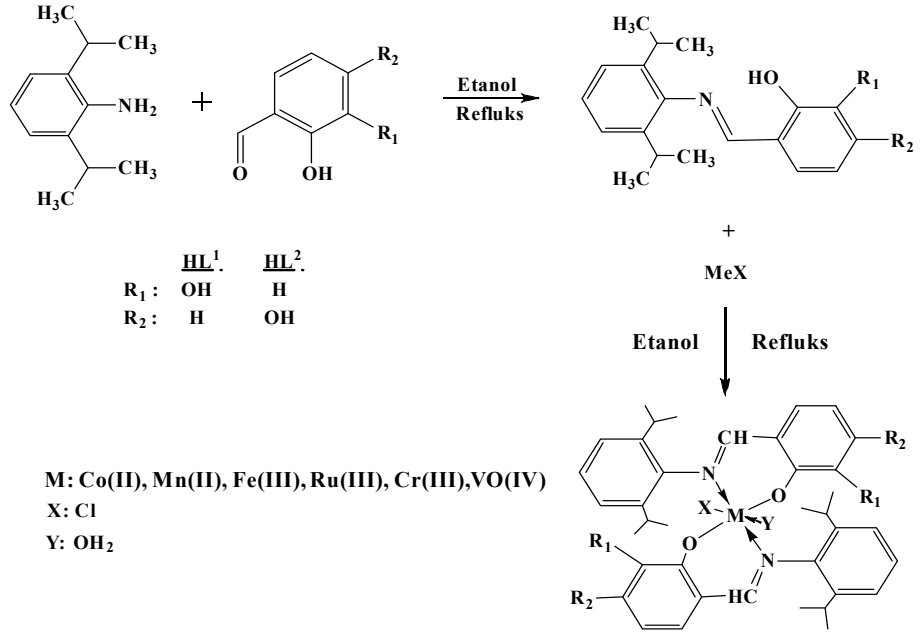
2. Materyal ve Metot

2.1. Genel

Tüm başlangıç malzemeleri (2,6-diizopropilanilin, 2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit), metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) ve organik çözücüler, Sigma-Aldrich'ten analitik saflıkta satın alınmıştır. Okside edilmiş nişastaların termal analiz çalışmaları, Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG Termal Sistemi üzerinde, azot atmosferi altında, 20 °C/dakikalık bir ısıtma hızında gerçekleştirildi. Ayrıca morfoloji tayinleri için XRD kırınımı ve SEM görüntüleri kullanılmıştır.

2.2. Schiff bazlı ligandların (HL^1, HL^2) ve Metal komplekslerinin sentezi

2,6-diizopropilanilin (1.779 g, 10 mmol), etanol (30 mL) içerisinde çözündürüldü ve ilgili aldehit (2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit) (0,138 g, 10 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti 6 saat süreyle refluks edildi, sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı hekzan ile yıkandı ve ürünler etüvde kurutuldu (Şekil 1).

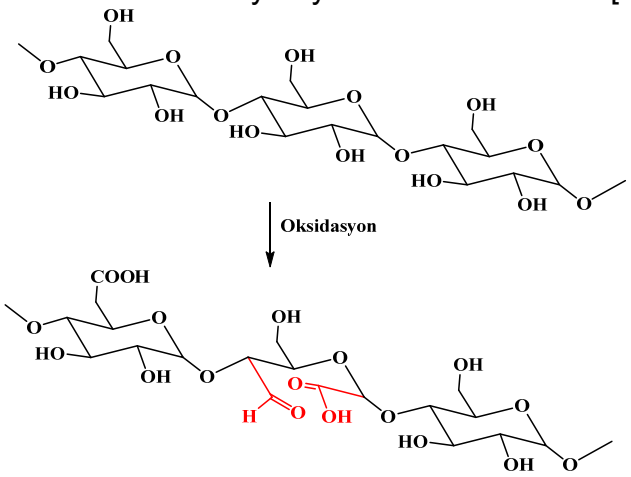


Şekil 1 : Schiff baz ligandlarının ve Metal komplekslerinin sentezi

Ligandların metal kompleksleri genel prosedüre göre sentezlendi: metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) (1mmol) ve Schiff bazı ligandları (0.595 g, 2 mmol) ayrı ayrı etanol (30ml) içerisine ilave edildilerek 6 saat süreyle reflüks edildi. Katı ürünler alınarak hekzan ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Bu ürünlerin analitik değerleri önceki çalışmalarımızda verilmiştir.

2.3. Nişasta oksidasyonu

Nişasta oksidasyonu için, 16.2 gr patates nişastası (PS), stok çözeltiyi hazırlamak için 500 mL damıtılmış su ile jelleştirildi. 50 g stok çözelti alındı ve katalizör (0.01 mmol) eklenmiştir. Daha sonra yavaşça H_2O_2 (1 mL) eklendi. Reaksiyon sıcaklığı 60 ^oC'ye sabitlendi ve 24 saat sürekli karıştırıldı (Şekil 2). Oksidasyondan sonra oksitlenmiş nişasta santrifüjde çökeltildi ve su/aseton (1/7 oranında) çözeltisi ile yıkandı ve 45 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Herbir okside edilmiş nişastanın karbonil (DS_{CHO}) ve karboksil (DS_{COOH}) parametreleri titrasyon yöntemi ile belirlendi [24-27].



Şekil 2. Nişastasının oksidasyonu reaksiyonu

2.4. Okside PS'nin Karbonil içeriğinin (DS_{CHO}) belirlenmesi

Oksitlenmiş patates nişastasındaki karbonil grubunu belirlemek için reaktif hidroksilamin klorür çözeltisi hazırlandı. Çözelti için ilk olarak 25 gram hidroksilamin klorür distile suda çözülerek 100 mL 0.5 M NaOH ilave edilerek hacmi 500 mL'ye tamamlandı. Okside PS (0.25 g), 25 mL damıtılmış su içinde 40 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 0.1 M HC1 ile 3.2'ye ayarlandı ve daha sonra önceden hazırlanmış hidroksilamin klorür çözeltisinden 1 ml ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Reaksiyona girmemiş hidroksilamin, 0.1 M HCl ile pH 3.2 olana kadar titre edildi. Aynı deney, oksitlenmemiş patates nişastasına tekrar uygulandı. Oksitlenmiş nişastanın karbonil içeriği için Denklem (1) ve DS_{CHO} değerleri için Denklem (2) formülleri kullanıldı [24-27].

$$CHO/100AGU = \frac{(Vs-Vb)xMx0{,}0028x100}{W} \quad (1)$$

$$DS_{CHO} = 3x\frac{(CHO/100AGU)}{100} \quad (2)$$

Vs: Örnek için kullanılan HCl miktarı (ml)

Vb: Boş için kullanılan HCl miktarı (ml)

M: HCl çözeltisinin molaritesi

W: Numunenin ağırlığı (g)

2.5. Okside PS'nin Karboksil içeriğinin (DS_{COOH}) belirlenmesi

Oksitlenmiş patates nişastası (0.25 g), 50 mL damıtılmış su içerisinde 80 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve daha sonra 0.01 mol/L NaOH çözeltisi ile pH 8.3'e titre edildi. Aynı deney, oksitlenmemiş patates nişastasına da uygulandı. Oksitlenmiş nişastanın karboksil içeriği için Denklem (3) ve DS_{COOH} değerleri için Denklem (4) formülleri kullanılmıştır [24-27].

$$\mathrm{COOH/100AGU} = \frac{\mathrm{(Vs-Vb)xMx0{,}0045x100}}{\mathrm{W}} \quad (3)$$

$$\mathrm{DS_{COOH}} = 3\mathrm{x}\frac{\mathrm{(COOH/100AGU)}}{100} \quad (4)$$

Vs: Örnek için kullanılan NaOH miktarı (ml)

Vb: Boş için kullanılan NaOH miktarı (ml)

M: NaOH çözeltisinin molaritesi

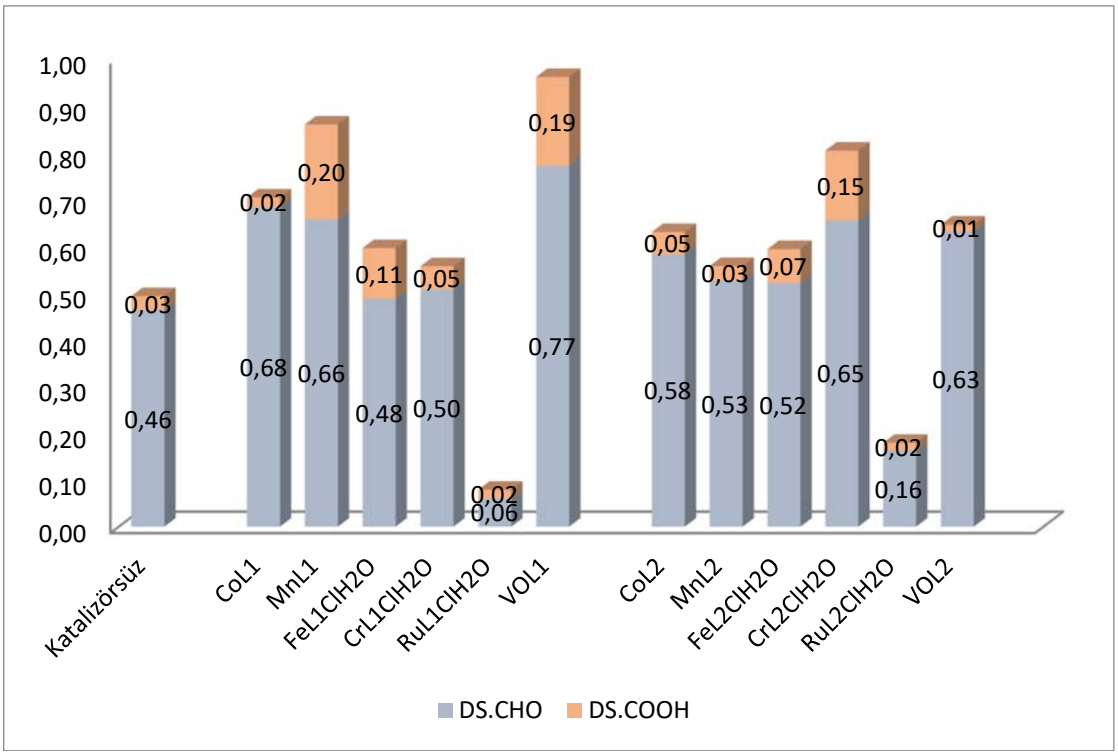
W: Numunenin ağırlığı (g)

3. Sonuç ve tartışma

Bu çalışmada, önçeki çalışmalrımızda sentezlenen iki yeni hidroksil Schiff bazı metal kompleksleri patates nişastası H_2O_2 ortamındaki oksidasyonunda katalizör etkisi araştırılmıştır.

3.1 Metal Komplekslerinin Nişasta Oksidasyonunda Katalizör Etkisi

Metal komplekslerinin PS oksidasyonunda katalizör etkisi, oksidasyon reaksiyonu başladıktan 24 saat sonra alınmıştır. Oksitlenmiş PS'nin aldehit ve karboksilik asit türevlerinin dönüşümleri titrasyon yöntemi ile belirlendi ve ikame dereceleri (DS_{CHO} ve DS_{COOH}) hesaplandı [24-27]. PS'nin katalizörsüz ve metal komplekslerle oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşan toplam aldehit ve karboksilik asit oluşumları incelenmiştir. Ru-metal komplekslerinde oksidasyon reaksiyonlarında katalik etkinin azaltıcı yönde olduğu görünmektedir. Diğer tüm metal komplekslerinin katalitik aktivitesinin etkili olduğu anlaşılmaktadır. Sırasıyla en çok katalitik etkinin, VOL^1 (DS_{Toplam}=0.96), MnL^1 (DS_{Toplam}= 0.86) ve CrL^2ClH_2O (DS_{Toplam}=0.80) metal komplekslerinde olduğu bulundu (Şekil 3). Sentezlediğimiz Schiff Base metal komplekslerinin nişastanın oksidasyonunda genel olarak iyi bir katalitik aktivite göstermiştir.

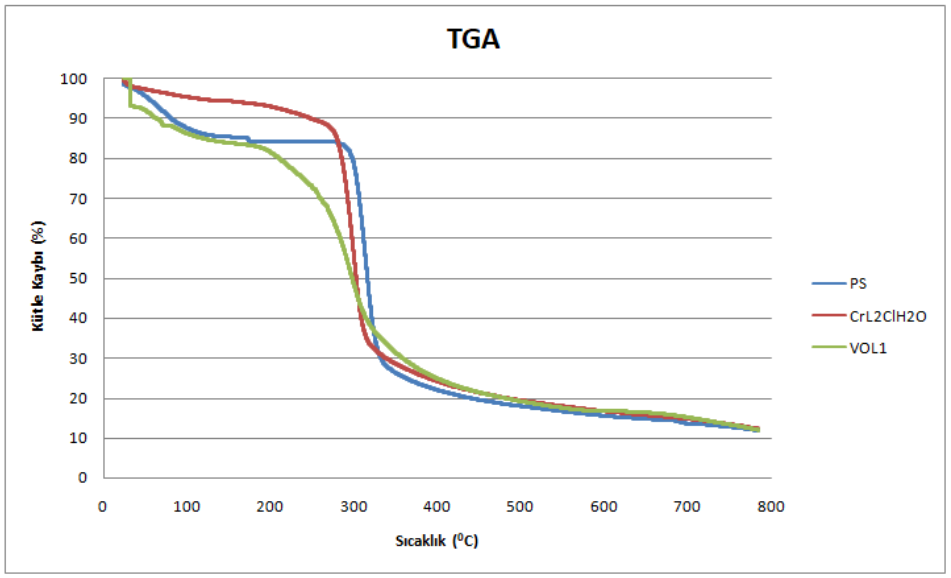


Şekil 3. Okside edilmiş nişastaların DS_{CHO} ve DS_{COOH} değerleri

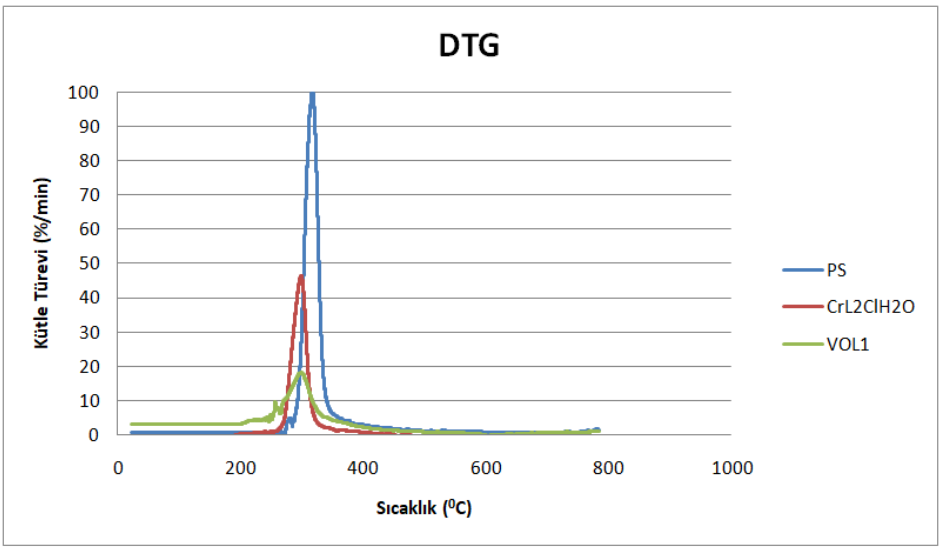
3.2. Okside edilmiş Nişastaların Termal Analizi

Termal analiz, polimer malzemelerin termal stabilitesi hakkında önemli bilgiler verir. Böylece PS ve oksitlenmiş PS'nin DTA-TG termal analizi yapıldı (Şekil 4). Termal analiz, oksitlenmiş PS numunelerinin doğal nişastaya göre daha düşük termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. 150 ^oC'nin altındaki ilk kütle kaybı, molekülde emilen suyun buharlaşmasından kaynaklanır. PS stabil bir yapıya sahip olduğu için 300 ^oC'de parçalanmaya başlamış ve 330 ^oC'de toplam kütlesinin % 60'ı kaybolmuştur. Oksitlenmiş PS'nin maksimum bozunma aralığı 250-280 ^oC arasındadır.

Oksitlenmiş PS'nin bu bozunması, DS değerine ve nişasta kaynağına bağlıdır. Farklı DS değerlerine sahip oksitlenmiş PS'nin halka yapısındaki bozulmalar daha düşük sıcaklıklarda başlar. DTG eğrileri (Şekil 5), oksitlenmiş PS'deki kristalin bölgenin daha düşük bir sıcaklıkta bozunduğunu ve kütle kaybının meydana geldiğini göstermektedir. DS değeri arttıkça, oksitlenmiş PS'nin ayrışma başlangıç sıcaklıkları ve birim zaman başına ayrışma miktarı da azalır [28,29].



Şekil 4. TGA termal spektrumu (PS, CrL^2ClH_2O, and VOL^1).

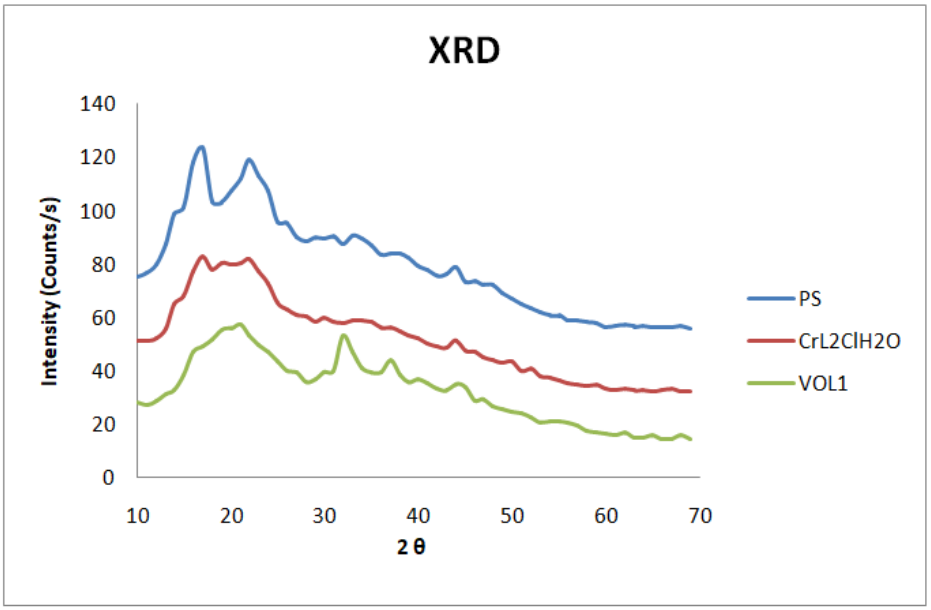


Şekil 5. DTG termal spektrumu (PS, CrL^2ClH_2O, and VOL^1).

3.5. XRD kırınımlarının incelenmesi

PS, 15° (2θ), 17° – 20° (2θ), 22° – 24° (2θ) 'de kırınım zirveleri olan tipik bir B-tipi kristal yapıya sahiptir. Oksitlenmiş PS'lerin kristallik değerleri, polimerik yapı bozulması nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır. Kırınımlar, yüksek oksidasyon derecesine sahip numunelerde kristalitenin azaldığını göstermektedir. Bu arada, oksitlenmiş PS'lerin depolimerizasyonu, karbonil ve karboksil gruplarının bir sonucu olarak yeni kristal

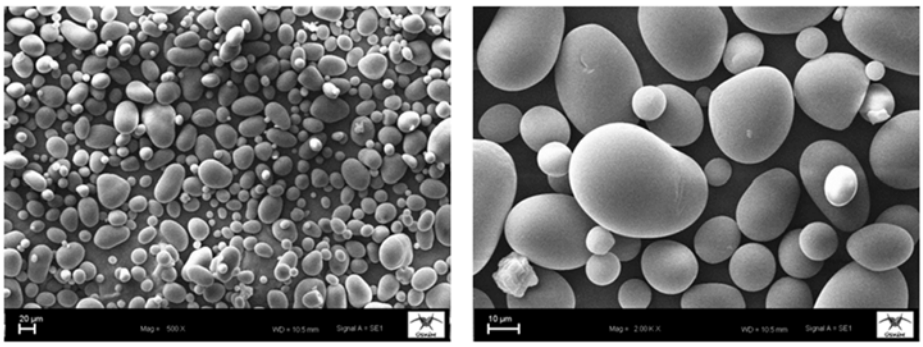
bölgeleri oluşturduğunu göstermektedir. VOL^1 ile gösterilen bu örnek (DS_{Toplam} = 0.96) 33°'de (2θ) görülebilir (Şekil 6) [28-30].



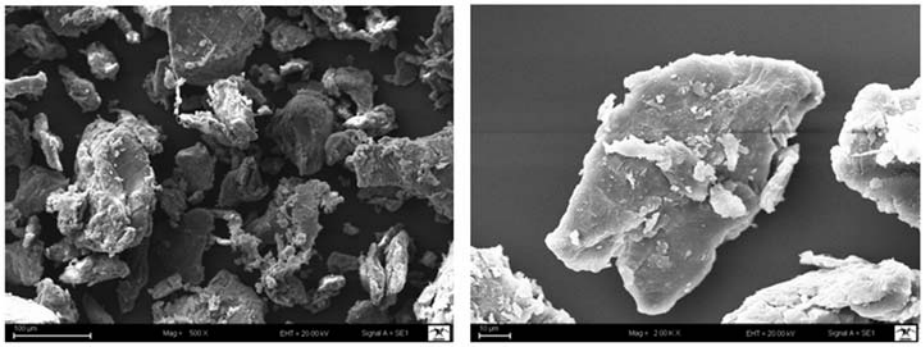
Şekil 6. XRD kırımın spektrum (PS, CrL^2ClH_2O, and VOL^1).

3.6. SEM ile Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

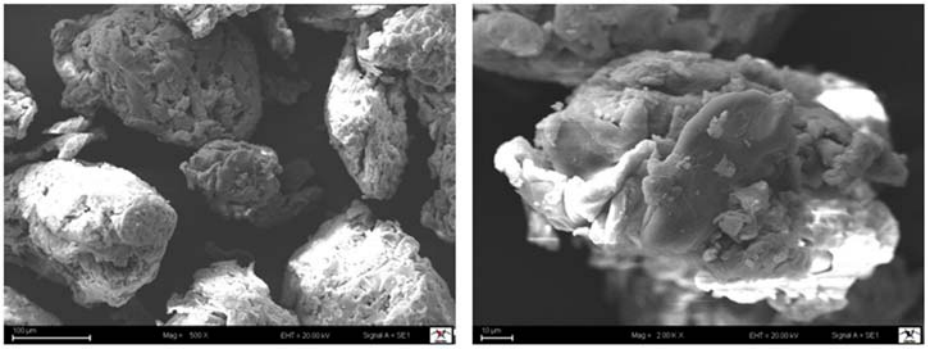
PS ve oksitlenmiş PS'nin SEM görüntüleri Şekil 7 ila 9'de gösterilmektedir. Doğal Patates nişastası, CrL^2ClH_2O (DS_{Toplam}=0.63) ve VOL^1 (DS_{Toplam}=0.96) ile karşılaştırıldığında yüzey morfolojisindeki değişiklikler, nisaşta granüllerinin yüzeylerindeki bozulma ve çöküntüler oluştuğu taramalı elektron mikroskobunda belirgin şekilde görülmektedir [29-33].



Şekil 7. Patates nişastasının (PS) SEM görüntüleri (500x; 2,00 kx).



Şekil 8. CrL^2ClH_2O (DS = 0,63) katalizörlüğündeki okside nişastanın SEM görüntüleri (500x; 2,00 kx).



Şekil 9. VOL^1 (DS = 0,96) katalizörlüğündeki okside nişastanın SEM görüntüleri (500x; 2,00 kx).

4. Sonuçlar

Özetle, iki yeni Schiff baz ligandı ve bunların Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+} ve VO^{2+} kompleksleri sentezlenmiş ve Patates nişastasının H_2O_2 ile oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Nişasta oksidasyonunda VOL^1 kompleksi, DS_{Toplam}=0.96 değeriyle en yüksek katalitik etkiyi göstermiştir. MnL^1 kompleksi DS_{Toplam}=0.86 ve CrL^2ClH_2O kompleksi DS_{Toplam}=0.80 olarak nispeten daha düşük bir katalitik bir etkiye sahiptir. Ru-metal kompleksleri ise oksidasyon reaksiyonunu azaltıcı yönde etkilemiş, oksidasyon reaksiyonun yavaşlaması yönünde etki göstermiştir.

Kaynaklar

- G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc Cleverty, Properties and Applications of Coordination Compounds, Pergamon Press, Oxford **1987.**
- M. Dolaz, M. Tümer, Trans. Metal Chem. **2004**, 29, 5516.
    - Filarowski, A. Koll, T. Glowiok, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2002**, 2, 835.
- P. A. Vigato, S. Tamburini, Coor. Chem. Rev. **2004**, 248, 1717.
    - M. Abu-Dief, I. M. A. Mohamed, Basic J. and Appl. Scien. **2015**, 4, 119.
- Y. Robin, K. M. Fromm, Coor. Chem. Rev. **2006**, 250, 2127.
- Ahmed M Abu-Dief, Raúl Díaz-Torres, Eva Carolina Sañudo, Laila H Abdel-Rahman, Núria Aliaga-Alcalde, Polyhedron 64. 2013, 203-208.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M. S. S. Adam, S. K. Hamdan, Catal. Lett. **2016**, 146, 1373.

- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M Basha, A. A. H. Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. **2017**, 31 (11), e3750.
- S. I. Al-Saeedi, L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, S. M. Abdel-Fatah, T. M. Alotaibi, A. M. Alsalme, A. Nafady, Catalysts**. 2018**, 8, 452.
- L. H. Abdel-Rahman, Ahmed M Abu-Dief, Mohamed R Shehata, Faten M Atlam, Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem**. 2019**, 33(4) e4699.
- Ahmed M. Abu-Dief Laila H. Abdel-Rahman Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. **2020**;34(2) e5373.
- G. Ceyhan, M. Kose, M. Tumer, I. Demirtas, Spect. Chim Acta Part A. **2015**, 149, 731.
- P. I. Nagy, W. M. F. Fabian, J. Phys. Chem. B. **2006**,110, 25026.
- W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2801.
- M. Dolaz, M. Kose, Appl Organometal Chem. 2019, 33, e4970.
- N. L.Vanier, E. R. Zavareze, V. Z. Pinto, B. Klein, F. T. Botelho, A. R. G. Dias, C. Elias, Food Chem. 2012, 131, 1255–1262.
- S. L. M. Halal, R. Colussi, V. Z. Pinto, R. Bartz, M. Radunz, N. L.Villarreal, E. R. Zavareze, Food Chem. 2015, 168, 247–256.
- M.A. El-Sheikh, M.A. Ramadan, A. El-Shafie, Carbohyd Polym. 2010, 80, 266–269.
- S. Pietrzyk, L. Juszczak, T. Fortuna, M. Labanowska, E. Bidzinska, K. Bloniarczyk, Starch/Stärke. **2012**, 64, 272–280.
- P. J. Jenkins, A. M. Donald, Macromolecules. **1995**, 17, 315–321.
- Y.-J. Wang, L. Wang, Carbohyd Polym. **2003**, 52, 207–217.
- K. Sangseethonga, N. Termvejsayanona, K. Sriroth, Carbohyd Polym. **2010**, 82, 446–453.
- H. T. Chan, C. P. Leh, R. Bhat, C. Senan, P. A.Williams, A. A. Karim, Food Chem. **2011**, 126, 1019–1024.
- Q. Sun, H. Fan, L. Xiong, Carbohyd Polym. **2014**, 106, 359–364.
- Klein, N. L. Vanier, K. Moonmand, V. Z.Pinto, R. Colussi, E. R. Zavareze, R. G. Dias, Food Chem. **2014**, 155, 167–173.
- O. S. Lawal, K. O. Adebowale, B. M. Ogunsanwo, L. L. Barba, N. S. Ilo, Int J Biological Macromolecules **2005**, 35, 71-79.
- Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, G.-M. Zhao, Y.-Z. Wang, Carbohyd Polym. **2012**, 87, 2554– 2562.
- S.-D. Zhang, Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, Starch/Stärke. **2009**, 61, 646–655.
- Kuakpetoon, Y. -J. Wang, Starch/Stärke. **2001**, 53, 211–218.
- K. Sangseethonga, N. Termvejsayanona, K. Sriroth, Carbohyd Polym. **2010**, 82, 446–453.
- P. Tolvanen, A. Sorokin, P. Maki-Arvela, D. Y. Murzin, T. Salmi, Ind. Eng. Chem. Res. **2013**, 52, 9351−9358.
- A.B. Sorokin, S.L. Kachkarova-Sorokina, C. Donze, C. Pinel, P. Gallezot, Top Catalysis. **2009**, 27, Nos. 1–4, February.

Metoksi Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Nişasta Oksidasyonundaki Katalitik Özellikleri

Cengiz Ayhan Zıba[1*], Mustafa Dolaz[2,3]
[1]Kimya Teknolojileri Bölümü, Afşin Meslek Yüksekokulu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
[2]Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye
[3] Kırgız-Türk Manas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bişkek, Kırgız Cumhuriyeti
caziba@ksu.edu.tr

Özet: Önceki çalışmalarımızda metoksi grupları içeren iki yeni Schiff bazı (2,6-diizopropilanilin ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (HL3) ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (HL4)) bunların metal kompleksleri (Cu2+, Mn2+, Fe3+, Ru3+, Cr3+ ve VO2+) sentezlenmiş ve spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu çalışmada ise bu bileşiklerin H2O2 ortamında patates nişastası (PS) oksidasyonu üzerindeki katalitik etkileri araştırılmıştır. Patates nişastasının glikoz halkalarındaki karbonil ve karboksil içerikleri titrimetrik yöntemle belirlenmiş ve nişasta oksidasyon derecesi (DSCHO ve DSCOOH değerleri) hesaplanmıştır. Okside edilmiş nisastanın DTA/TG ile termal analizleri, XRD ve SEM analizleri ile morfolojileri incelenmiştir. Ru-metal komplekslerinde oksidasyon reaksiyonlarında katalik etkinin azaltıcı yönde olduğu görünmektedir. En yüksek katalitik etkinin MnL4 (DSToplam= 0.88) ile metal komplekslerinde oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Karboksilik asit oluşumu katalitik etkisinin en fazla dönüşümü FeL3 (DSCOOH=0.21) metal komplekslerinde bulundu. Sentezlediğimiz Schiff Base metal komplekslerinin nişastanın oksidasyonunda Co-, Mn- ve VO-metal komplekslerde genel olarak iyi bir katalitik aktivite göstermiştir.
Anahtar Kelimeler: Schiff bazı; Katalizör; Nişasta oksidasyonu

1. Giriş

Schiff baz ligandları, imin azotu ve genellikle aldehite bağlı diğer bir grup üzerinden metallere koordine olabilen azometin grubu (C=N) ile değiştirildiği bir aldehit veya keton bileşikleridir [1-4]. Schiff baz metal kompleksleri, birçok biyolojik sistemde önemli katalitik aktivite göstirirler veya oksidasyon reaksiyonlarında verimli bileşikler olarak kullanılır [5-12]. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Schiff baz metal komplekslerinin çoğunun yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Schiff baz metal komplekslerinin aldehitlerin, fenollerin ve stirenlerin oksidasyonunda katalitik bir etkiye sahip olduğu da bilinmektedir [13-16].

Nişasta, susuz glikoz birimlerinden (AGU) oluşan doğal bir biyopolimerdir. Nişasta granülleri esas olarak, kristalin doğrusal basit amiloz zinciri ve amorf dallı kompleks amilopektin polimerleri olan iki ana glikoz polimerinden oluşur. Her bir AGU monomerinin toplam üç hidroksil grubu (-OH) vardır; biri C-6 karbon atomuna bağlı, ikisi ikincil olarak C-2 ve C-3 konumunda karbon atomlarına bağlıdır. Oksidasyon sırasında, nişasta moleküllerinin hidroksil grupları önce karbonil gruplarına ve ardından karboksil gruplarına oksitlenir. Sonuç olarak, hidroksil grupları karboksil grubuna dönüşür. Bu nedenle, bir nişasta molekülündeki karbonil ve karboksil gruplarının (Şekil 2) miktarı, nişasta oksidasyonunun derecesini (DS) gösterir [17-18]. Nişasta polimerinin amiloz ve amilopektin zincirlerinde farklı oranlarda karbonil ve karboksil gruplarının oluşmasıyla, birçok endüstriyel uygulamada bunu ilginç kılmaktadır. Birçok çalışmada sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, ozon ve sodyum periyodat gibi farklı

oksitleyiciler kullanılmış ve meydana gelen reaksiyon mekanizmaları araştırılmıştır. Bu oksitleyici ajanlar nişastanın fizikokimyasal, termal, morfolojik özelliklerini ve moleküler yapısını etkiler [19,20]. Oksitlenmiş nişastanın yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin değiştirilebilirliği, botanik kökenine ve moleküler yapıya, kristalin bölgenin konumuna, amorfun boyutuna, oksidasyonda kullanılan maddeye ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Oksidasyonun en çok nişasta granüllerinin amorf bölgesinde meydana geldiği bilinmektedir, çünkü yüksek amilaz içeriği kristal bölgeleri artırarak nişasta molekülünü daha kararlı hale getirir [21-23].

Azometin bileşiklerinin bu önemli katalitik özellikleri nedeniyle burada önceki çalışmamızda sentezlenen iki yeni metoksi içerikli azometin bileşiğinin ligandlarının ve komplekslerinin önerilen yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu çalışmada ise sentezlenen yeni Shiff bazı metal kompleklerinin, patates nişastası (PS) oksidasyonun H_2O_2 ortamındaki katalitik özellikleri incelenmiştir.

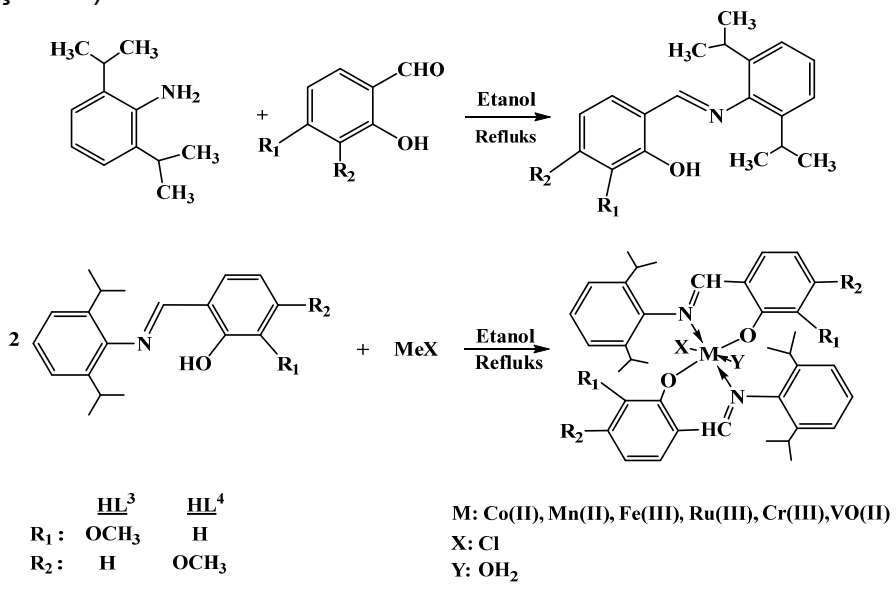
2. Materyal ve Metot

2.1. Genel

Ligand ve metal komplekslerin sentezi için (2,6-diisopropilanilin, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit), metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) ve organik çözücüler, Sigma-Aldrich'ten analitik saflıkta temin edildi. Okside edilmiş nişastaların termal analiz çalışmaları, Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG Termal Sistemi üzerinde, azot gazı altında, 20 °C/dakikalık bir ısıtma hızında gerçekleştirildi. Ayrıca morfoloji tayinleri için XRD kırınımı ve SEM görüntüleri kullanılmıştır.

2.2. Schiff bazlı ligandların (HL^1, HL^2) ve Metal komplekslerinin sentezi

2,6-diizopropilanilin (1.779 g, 10 mmol), etanol (30 mL) içerisinde çözündürüldü ve ilgili aldehit (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit) (1.525 g, 10 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Çözelti 6 saat süreyle refluks edildi, sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı hekzan ile yıkandı ve ürünler etüvde kurutuldu (Şekil 1).



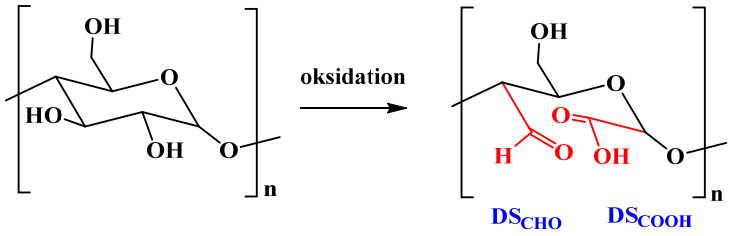
	HL^3	HL^4
R_1 :	OCH_3	H
R_2 :	H	OCH_3

Şekil 1 : Schiff baz ligandlarının ve Metal komplekslerinin sentezi

Ligandların metal kompleksleri genel prosedüre göre sentezlendi: metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) (1mmol) ve Schiff bazı ligandları (2 mmol) ayrı ayrı etanol (30ml) içerisine ilave edildilerek 6 saat süreyle reflüks edildi. Katı ürünler alınarak hekzan ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Bu ürünlerin analitik değerleri önceki çalışmalarımızda verilmiştir.

2.3. Nişasta oksidasyonu

Nişasta oksidasyonu için, 16.2 gr patates nişastası (PS), stok çözeltiyi hazırlamak için 500 mL damıtılmış su ile jelleştirildi. 50 g stok çözelti alındı ve katalizör (0.01 mmol) eklenmiştir. Daha sonra yavaşça H_2O_2 (1 mL) eklendi. Reaksiyon sıcaklığı 60 °C'ye sabitlendi ve 24 saat sürekli karıştırıldı (Şekil 2). Oksidasyondan sonra oksitlenmiş nişasta santrifüjde çökeltildi ve su/aseton (1/7 oranında) çözeltisi ile yıkandı ve 45 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Herbir okside edilmiş nişastanın karbonil (DS_{CHO}) ve karboksil (DS_{COOH}) parametreleri titrasyon yöntemi ile belirlendi [24-27].



Şekil 2. Nişastasının oksidasyonu reaksiyonu

2.4. Okside PS'nin Karbonil içeriğinin (DS_{CHO}) belirlenmesi

Oksitlenmiş patates nişastasındaki karbonil grubunu belirlemek için reaktif hidroksilamin klorür çözeltisi hazırlandı. Çözelti için ilk olarak 25 gram hidroksilamin klorür distile suda çözülerek 100 mL 0.5 M NaOH ilave edilerek hacmi 500 mL'ye tamamlandı. Okside PS (0.25 g), 25 mL damıtılmış su içinde 40 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 0.1 M HC1 ile 3.2'ye ayarlandı ve daha sonra önceden hazırlanmış hidroksilamin klorür çözeltisinden 1 ml ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Reaksiyona girmemiş hidroksilamin, 0.1 M HCl ile pH 3.2 olana kadar titre edildi. Aynı deney, oksitlenmemiş patates nişastasına tekrar uygulandı. Oksitlenmiş nişastanın karbonil içeriği için Denklem (1) ve DS_{CHO} değerleri için Denklem (2) formülleri kullanıldı [24-27].

$$\frac{CHO}{100AGU} = \frac{(Vs-Vb)xMx0{,}0028x100}{W} \quad (1) \qquad DS_{CHO} = 3x\frac{\left(\frac{CHO}{100AGU}\right)}{100} \quad (2)$$

Vs: Örnek için kullanılan HCl miktarı (ml)
Vb: Boş için kullanılan HCl miktarı (ml)
M: HCl çözeltisinin molaritesi
W: Numunenin ağırlığı (g)

2.5. Okside PS'nin Karboksil içeriğinin (DS_{COOH}) belirlenmesi

Oksitlenmiş patates nişastası (0.25 g), 50 mL damıtılmış su içerisinde 80 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve daha sonra 0.01

mol/L NaOH çözeltisi ile pH 8.3'e titre edildi. Aynı deney, oksitlenmemiş patates nişastasına da uygulandı. Oksitlenmiş nişastanın karboksil içeriği için Denklem (3) ve DS_{COOH} değerleri için Denklem (4) formülleri kullanılmıştır [24-27].

$$COOH/100AGU = \frac{(Vs-Vb)xMx0{,}0045x100}{W} \quad (3) \qquad DS_{COOH} = 3x\frac{(COOH/100AGU)}{100} \quad (4)$$

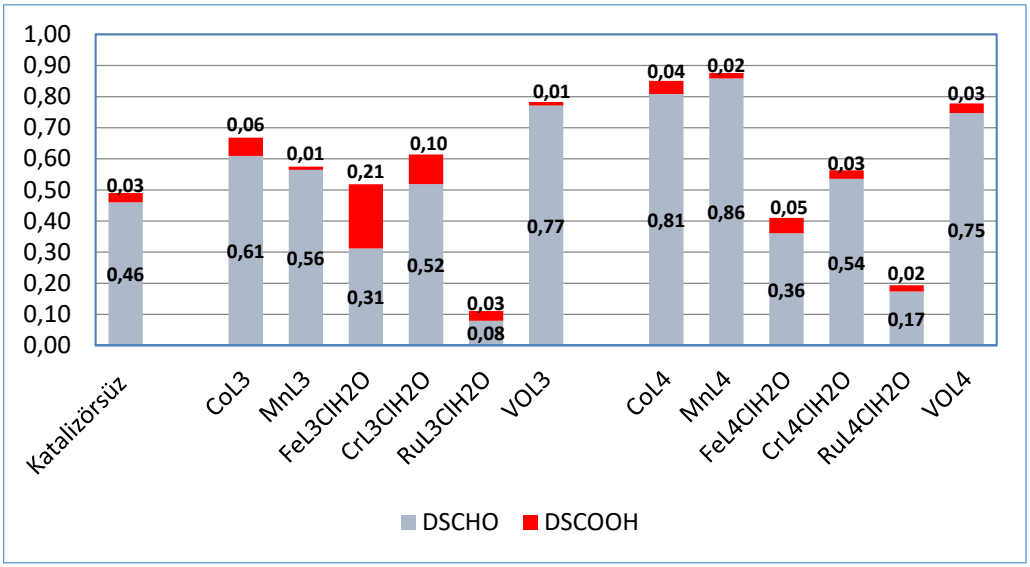
Vs: Örnek için kullanılan NaOH miktarı (ml)
Vb: Boş için kullanılan NaOH miktarı (ml)
M: NaOH çözeltisinin molaritesi
W: Numunenin ağırlığı (g)

3. Sonuç ve tartışma

Bu çalışmada, önceki çalışmalarımızda sentezlenen iki yeni metoksi Schiff bazı metal kompleksleri patates nişastası H_2O_2 ortamındaki oksidasyonunda katalizör etkisi araştırılmıştır.

3.1 Metal Komplekslerinin Nişasta Oksidasyonunda Katalizör Etkisi

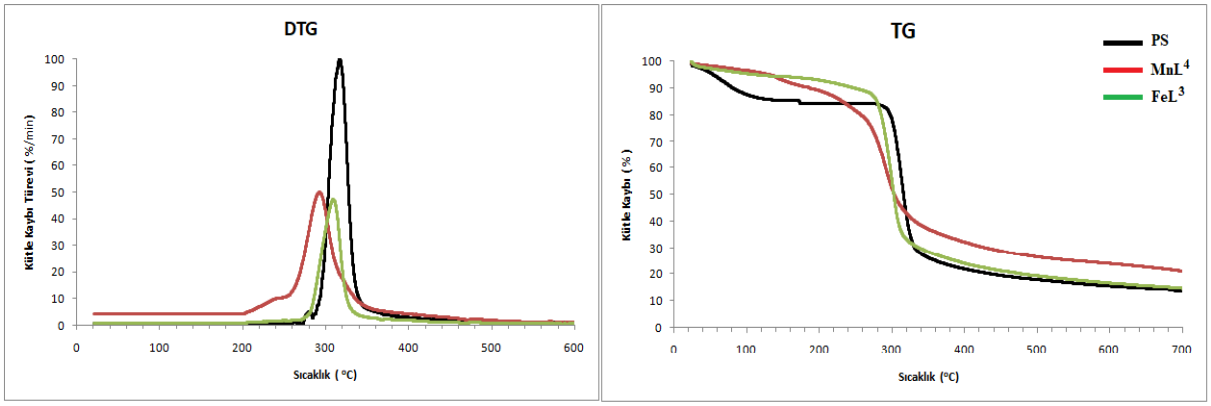
Patates nişastasının (PS) oksidasyonunda metal komplekslerinin katalizör etkisi Oksidasyon reaksiyonu başladıktan 24 saat sonra numuneler alındı. Oksitlenmiş PS'nin aldehit ve karboksilik asit türevlerinin dönüşümleri titrasyon yöntemi ile belirlenmiş ve ikame dereceleri (DS_{CHO} ve DS_{COOH}) hesaplanmıştır [24-27]. PS'nin katalizörsüz ve metal komplekslerle oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşan toplam aldehit ve karboksilik asit oluşumları incelenmiştir. Ru-metal komplekslerinde oksidasyon reaksiyonlarında katalik etkinin azaltıcı yönde olduğu görünmektedir. En yüksek katalitik etkinin MnL^4 (DS_{Toplam} = 0.88) ile metal komplekslerinde oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Karboksilik asit oluşumu katalitik etkisinin en fazla dönüşümü FeL^3 (DS_{COOH} = 0.21) metal komplekslerinde bulundu (Şekil 3). Sentezlediğimiz Schiff Base metal komplekslerinin nişastanın oksidasyonunda Co-, Mn- ve VO-metal kompleksleri genel olarak iyi bir katalitik aktivite göstermiştir.



Şekil 3. Okside edilmiş nişastaların DS_{CHO} ve DS_{COOH} değerleri

3.2. Okside edilmiş Nişastaların Termal Analizi

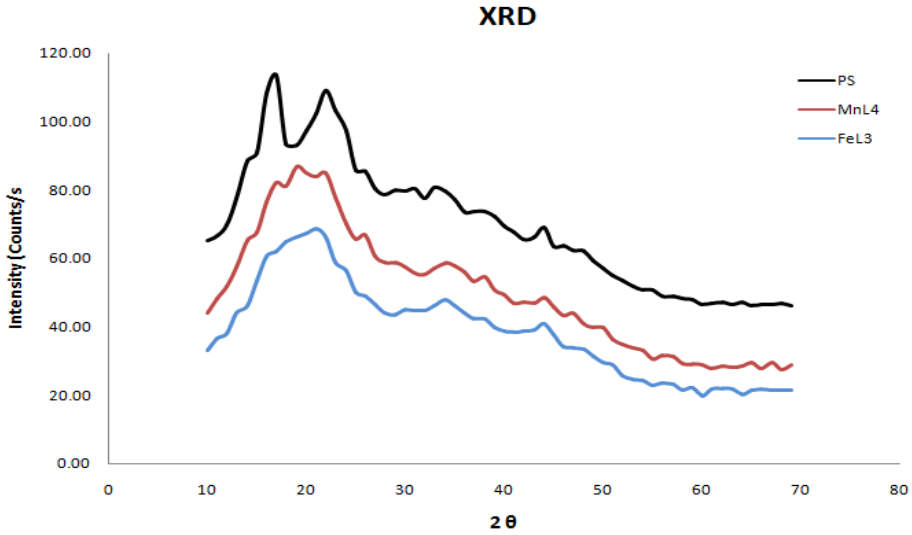
Termal analiz, polimer malzemelerin termal stabilitesi hakkında önemli bilgiler verir. PS ve oksitlenmiş PS'nin TG-DTG termal analizi yapıldı (Şekil 4). Termal analiz, oksitlenmiş PS numunelerinin doğal nişastaya göre daha düşük termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya göstermiştir. 150 ºC'nin altındaki ilk kütle kaybı, molekülde bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanır. PS stabil bir yapıya sahip olduğu için 300 ºC'de parçalanmaya başlamış ve 330 ºC'de toplam kütlesinin % 60'ı kaybolmuştur. Oksitlenmiş PS'nin maksimum bozunma aralığı 250-280 ºC arasındadır. Oksitlenmiş PS'nin bu bozunması, DS değerine ve nişasta kaynağına bağlıdır. Yüksek DS değerlerine sahip oksitlenmiş PS'nin halka yapısındaki bozulmalar daha düşük sıcaklıklarda başlar. DTG eğrileri, oksitlenmiş PS'deki kristalin bölgenin daha düşük bir sıcaklıkta bozunduğunu ve kütle kaybının meydana geldiğini gösterir. DS değeri arttıkça, oksitlenmiş PS'nin (MnL^4 (DS_{Toplam}=0.88)) ayrışma başlangıç sıcaklıkları ve birim zaman başına ayrışma miktarı da azalır [28,29].



Şekil 4. PS, FeL^3ClH_2O ve MnL^4'ün TG ve DTG termogramları.

3.3. XRD kırınımlarının incelenmesi

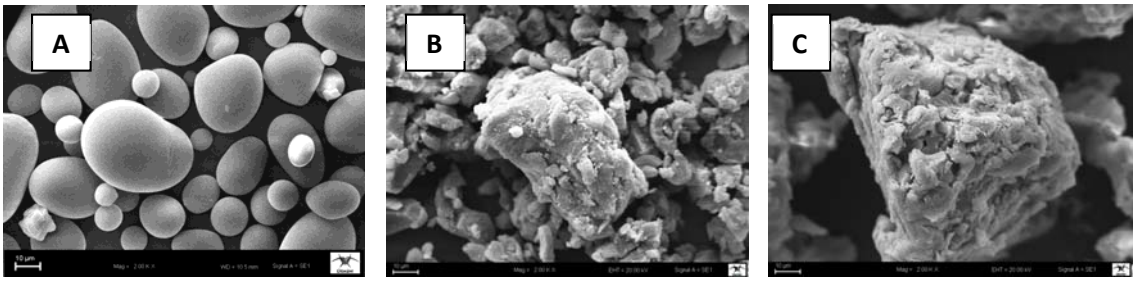
PS, 15º (2θ), 17º – 20º (2θ), 22º – 24º (2θ) 'de kırınım zirveleri olan tipik bir B-tipi kristal yapıya sahiptir. Oksitlenmiş PS'lerin kristallik değerleri, polimerik yapı bozulması nedeniyle önemli ölçüde azaldı. Kırınımlar, yüksek oksidasyon derecesine sahip numunelerde kristalitin azaldığını göstermektedir. Bu arada, oksitlenmiş PS'lerin depolimerizasyon, karbonil ve karboksil gruplarının bir sonucu olarak yeni kristal bölgeleri oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 5) [28-30].



Şekil 5. PS, FeL^{3}ClH$_2$O ve MnL^{4}'ün XRD kırınımı desenleri

3.4. SEM ile Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

PS ve oksitlenmiş PS'nin SEM görüntüleri Şekil 6'da gösterilmektedir. Doğal Patates nişastası, MnL^{4} (DS$_{Toplam}$=0.88) ve FeL^{3}ClH$_2$O (DS$_{Toplam}$=0.52) ile karşılaştırıldığında yüzey morfolojisindeki değişiklikler, nisaşta granüllerinin yüzeylerindeki bozulma ve çöküntüler oluştuğu taramalı elektron mikroskobunda belirgin şekilde görülmektedir [29-33].



Şekil 6. Patates nişastasının PS (A), FeL^{3}ClH$_2$O (B), MnL^{4} (C) SEM görüntüleri (2,00 kx).

4. Sonuçlar

Özetle, iki yeni Schiff baz ligandı ve bunların kompleksleri sentezlenmiş ve Patates nişastasının H_2O_2 ile oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kompleksler, nişasta oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Son olarak, sentezlenen metal komplekslerinin Ru-metal komplekslerinde oksidasyon reaksiyonlarında katalik etkinin azaltıcı yönde olduğu görünmektedir. En yüksek katalitik etkinin MnL^{4} (DS$_{Toplam}$=0.88)'de metal komplekslerinde oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Karboksilik asit oluşumuda katalitik etkisinin en fazla dönüşümü FeL^{3} (DS$_{COOH}$ = 0.21) metal komplekslerinde bulundu . Sentezlediğimiz Schiff Base metal komplekslerinin nişastanın oksidasyonunda Co-, Mn- ve VO-metal kompleksleri de genel olarak iyi bir katalitik aktivite göstermiştir.

Kaynaklar

- G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc Cleverty, Properties and Applications of Coordination Compounds, Pergamon Press, Oxford **1987.**
- M. Dolaz, M. Tümer, Trans. Metal Chem. **2004**, 29, 5516.
    - Filarowski, A. Koll, T. Glowiok, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2002**, 2, 835.
- P. A. Vigato, S. Tamburini, Coor. Chem. Rev. **2004**, 248, 1717.
    - M. Abu-Dief, I. M. A. Mohamed, Basic J. and Appl. Scien. **2015**, 4, 119.
- Y. Robin, K. M. Fromm, Coor. Chem. Rev. **2006**, 250, 2127.
- Ahmed M Abu-Dief, Raúl Díaz-Torres, Eva Carolina Sañudo, Laila H Abdel-Rahman, Núria Aliaga-Alcalde, Polyhedron 64. 2013, 203-208.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M. S. S. Adam, S. K. Hamdan, Catal. Lett. **2016**, 146, 1373.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M Basha, A. A. H. Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. **2017**, 31 (11), e3750.
- S. I. Al-Saeedi, L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, S. M. Abdel-Fatah, T. M. Alotaibi, A. M. Alsalme, A. Nafady, Catalysts**. 2018**, 8, 452.
- L. H. Abdel-Rahman, Ahmed M Abu-Dief, Mohamed R Shehata, Faten M Atlam, Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem**. 2019**, 33(4) e4699.
- Ahmed M. Abu-Dief Laila H. Abdel-Rahman Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. **2020**;34(2) e5373.
- G. Ceyhan, M. Kose, M. Tumer, I. Demirtas, Spect. Chim Acta Part A. 2015, 149, 731.
- P. I. Nagy, W. M. F. Fabian, J. Phys. Chem. B. 2006,110, 25026.
- W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2801.
- M. Dolaz, M. Kose, Appl Organometal Chem. 2019, 33, e4970.
- N. L.Vanier, E. R. Zavareze, V. Z. Pinto, B. Klein, F. T. Botelho, A. R. G. Dias, C. Elias, Food Chem. 2012, 131, 1255–1262.
- S. L. M. Halal, R. Colussi, V. Z. Pinto, R. Bartz, M. Radunz, N. L.Villarreal, E. R. Zavareze, Food Chem. 2015, 168, 247–256.
- M.A. El-Sheikh, M.A. Ramadan, A. El-Shafie, Carbohyd Polym. 2010, 80, 266–269.
- S. Pietrzyk, L. Juszczak, T. Fortuna, M. Labanowska, E. Bidzinska, K. Bloniarczyk, Starch/Stärke. 2012, 64, 272–280.
- P. J. Jenkins, A. M. Donald, Macromolecules. 1995, 17, 315–321.
- Y.-J. Wang, L. Wang, Carbohyd Polym. 2003, 52, 207–217.
- K. Sangseethonga, N. Termvejsayanona, K. Sriroth, Carbohyd Polym. 2010, 82, 446–453.
- H. T. Chan, C. P. Leh, R. Bhat, C. Senan, P. A.Williams, A. A. Karim, Food Chem. 2011, 126, 1019–1024.
- Q. Sun, H. Fan, L. Xiong, Carbohyd Polym. 2014, 106, 359–364.
- Klein, N. L. Vanier, K. Moonmand, V. Z.Pinto, R. Colussi, E. R. Zavareze, R. G. Dias, Food Chem. 2014, 155, 167–173.
- O. S. Lawal, K. O. Adebowale, B. M. Ogunsanwo, L. L. Barba, N. S. Ilo, Int J Biological Macromolecules **2005**, 35, 71-79.
- Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, G.-M. Zhao, Y.-Z. Wang, Carbohyd Polym. **2012**, 87, 2554– 2562.

- S.-D. Zhang, Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, Starch/Stärke. **2009**, 61, 646–655.
- Kuakpetoon, Y. -J. Wang, Starch/Stärke. **2001**, 53, 211–218.
- K. Sangseethonga, N. Termvejsayanona, K. Sriroth, Carbohyd Polym. **2010**, 82, 446–453.
- P. Tolvanen, A. Sorokin, P. Maki-Arvela, D. Y. Murzin, T. Salmi, Ind. Eng. Chem. Res. **2013**, 52, 9351−9358.
- A.B. Sorokin, S.L. Kachkarova-Sorokina, C. Donze, C. Pinel, P. Gallezot, Top Catalysis. **2009**, 27, Nos. 1–4, February.

Metoksi Grupları İçeren Yeni Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalitik Özellikleri

Cengiz Ayhan Zıba[1*], Mustafa Dolaz[2,3]
[1]Kimya Teknolojileri Bölümü, Afşin Meslek Yüksekokulu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
[2]Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye
[3] Kırgız-Türk Manas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bişkek, Kırgız Cumhuriyeti
caziba@ksu.edu.tr

Özet: Bu çalışmada, iki yeni salisiliden metoksi ligandı (HL3, HL4) ve bunların metal kompleksleri (Cu2+, Mn2+, Fe3+, Ru3+, Cr3+ ve VO2+) sentezlenmiş ve spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. HL3 ve HL4 liganlarının moleküler yapısı, tek kristalli X-ışını kırınım çalışmasıyla belirlendi. Schiff bazı metal komplekslerinin H2O2 ortamında benzil alkol oksidasyonu üzerindeki katalitik etkileri araştırılmıştır. Bu oksidasyon reaksiyonunda, benzil alkolün benzaldehite ve benzoik aside dönüşüm yüzdesi, gaz kromatografisi (GC) yöntemi ile %benzaldehit ve %benzoik asit olarak belirlendi. Sonuç olarak, sentezlenen Co-, Mn- ve Ru-metal kompleksleri benzaldehit dönüşümünde %90'nın üzerinde katalitik etki göstermiştir. Fe-metal komplekleri ise %68'lik dönüşümün yüzdesi ile en az etkiyi göstermiştir. Ayrıca tüm metal komplekslerde benzil alkolun benzoik aside dönüşümü ise gerçekleşmemiştir.
Anahtar Kelimeler: Schiff bazı; Katalizör; Benzil alkol oksidasyonu

1. Giriş

Schiff baz ligandları, imin azotu ve genellikle aldehite bağlı diğer bir grup üzerinden metallere koordine olabilen azometin grubu (C=N) ile değiştirildiği bir aldehit veya keton bileşikleridir [1-4]. Schiff baz metal kompleksleri, birçok biyolojik sistemde önemli katalitik aktivite göstirirler veya oksidasyon reaksiyonlarında verimli bileşikler olarak kullanılır [5-12]. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Schiff baz metal komplekslerinin çoğunun yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Schiff baz metal komplekslerinin aldehitlerin, fenollerin ve stirenlerin oksidasyonunda katalitik bir etkiye sahip olduğu da bilinmektedir [13-16].

Azometin bileşiklerinin bu önemli katalitik özellikleri nedeniyle burada iki yeni metoksi grupları içeren azometin bileşiği ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandların ve komplekslerinin spektral özellikleri ve metal komplekslerin H_2O_2 ortamında benzil alkolun oksidasyonundaki katalitik etkileri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR, IR, Kütle spektrum verileri ve elementel analiz sonuçları verilmiştir.

2. Materyal ve Metod

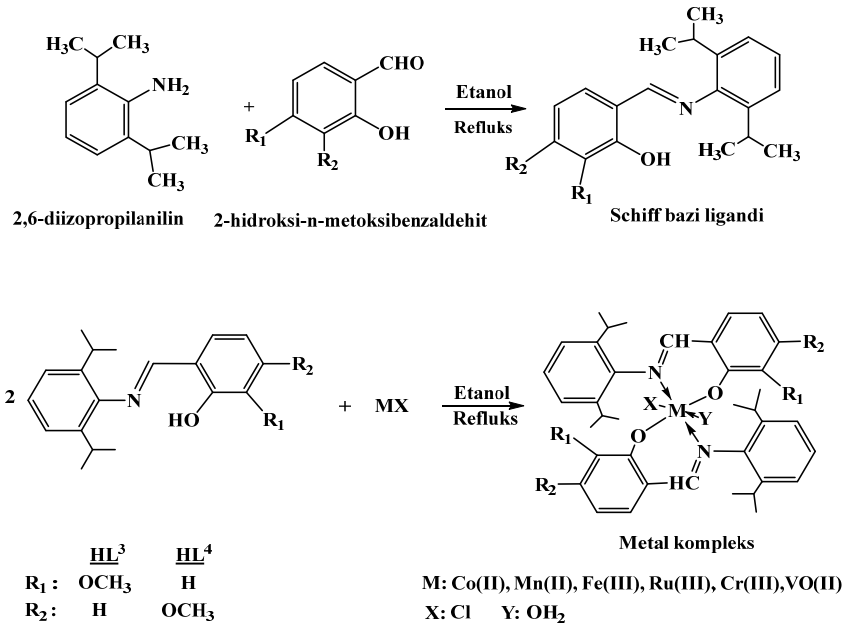
2.1. Genel

Ligand ve metal komplekslerin sentezi için (2,6-diisopropilanilin, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit), metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) ve organik çözücüler, Sigma-Aldrich'ten analitik saflıkta temin edildi. Element analizleri (CHN), Lecochns 932 element analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Kızılötesi (IR) spektrumları, Perkin Elmer spektrum 400 FTIR spektrofotometresi ile ATR (4000-450 cm^{-1}) kullanılarak

tesbit edildi. Ligandların ^{1}H-NMR spektrumları için Bruker-400MHz cihazı ve çözücü olarak $CDCl_3$ kullanıldı. X-ışını kristalografisi için Bruker APEX2 CCD difraktometresi kullanıldı ve veri indirgeme Bruker SAINT [17] kullanılarak gerçekleştirildi. Yapıyı çözmek için SHELXS97 ve yapıyı iyileştirmek için SHELXL2014/6 kullanıldı [18,19].

2.2. Schiff bazlı ligandların (HL^1, HL^2) ve Metal komplekslerinin sentezi

2,6-diizopropilanilin (1.779 g, 10 mmol), etanol (30 mL) içerisinde çözdürüldü ve ilgili aldehit (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit) (1.525 g , 10 mmol) ilave edildi. Çözelti 6 saat süreyle reflüks edildi sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürünler hekzan ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. HL^1 ligandının tek kristali, $CHCl_3$ çözeltisinden yeniden kristal elde edildi. Ligandların Co(II), Mn(II), Fe(III), Ru(III), Cr(III) ve VO(II) kompleksleri için metal tuzlarından ($CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3.6H_2O$, $RuCl_3.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$ ve $VOSO_4.H_2O$) (1mmol) ve Schiff bazı ligandlarından (2 mmol) ayrı ayrı etanol (30ml) içerisine ilave edildi. Elde edilen çözeltiler 6 saat süreyle reflüks edildi. Katı ürünler alınarak hekzan ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 1). Sentezlenen ürünlerin analitik değerleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 1 : Schiff baz ligandlarının ve Metal komplekslerinin sentezi

HL^3 : FTIR (υ, cm^{-1}, ATR): 2961υ(alifatik düzlem içi, C-H); 1455-1589 υ(aromatik, C-H); 1629 υ(C=N); 1178υ(C-O); 780 υ(aromatik halka, düzlem dışı, C-H). ^{1}H-NMR: ($CDCl_3$,δ, ppm): 1,23 (12H, dublet, –CH_3 isopropilgrubu); 3,06 (2H, septet,–CH– isopropilgrubu); 4,00 (3H, singlet, OCH_3);6,94-7,28 (6H,aromatik C–H); 8,36 (1H,singlet, –CH=N–).

HL^4 : FTIR (υ, cm^{-1}, ATR): 2959 υ(alifatik düzlem içi, C-H); 1442-1569 υ(aromatik, C-H); 1625 υ(C=N); 1166 υ(C-O); 794 υ(aromatik halka, düzlem dışı, C-H). ^{1}H-NMR: ($CDCl_3$,δ, ppm): 1,23 (12H, dublet, –CH_3 isopropilgrubu); 3,65 (2H, septet,–CH– isopropilgrubu); 3,90 (3H, singlet, OCH_3); 6,55-7,29 (6H,aromatik C–H); 8,24(1H,singlet, –CH=N–)

[HL^3-Co]; Verim: %82. Renk: haki. Elemental analiz verileri : [$Co(L^3)_2$] $C_{38}H_{44}N_2O_4Co$ (MA: 697.31 g/mol): C, 68,85; H, 7,22; N, 4,01, Bulunan (%): C, 68.67; H, 7.18; N, 4.02.

IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1620, 1455, 1407, 1362, 1324, 1251, 1179, 1096, 1075, 1056, 989, 970, 894, 856, 801, 780, 740, 687, 618, 585, 526 cm^{-1}.

[HL³-Mn]; Verim: %83. Renk: sarı. Elemental analiz verileri : $[Mn(L^3)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4Mn$ (MA: 693.79 g/mol): C, 69.25; H, 7.26; N, 4.04, Bulunan (%): C, 69.32; H, 7.22; N, 4.06. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3367, 2961, 1620, 1455, 140, 1362, 1324, 1251, 1178, 1096, 1075, 1056, 989, 970, 884, 826, 780, 763, 728, 584, 526 cm^{-1}.

[HL³-Fe]; Verim: %84. Renk: siyah. Elemental analiz verileri : $[Fe(L^3)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4FeCl.H_2O$ (MA: 801.32 g/mol): C, 59,89; H, 7,29; N, 3,49 Bulunan (%): C, 59.82; H, 7.32; N, 3.48. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1620, 1362, 1324, 1251, 1178, 1096, 1075, 1057, 970, 933, 855, 801, 780, 763, 740, 585, 525 cm^{-1}.

[HL³-Cr]; Verim: %82. Renk: haki. Elemental analiz verileri : $[Cr(L^3)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4CrCl.H_2O$ (MA: 780.34 g/mol): C, 61.57; H, 7.23; N, 3.59 Bulunan (%): C, 61.49; H, 7.20; N, 3.60. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1619, 1456, 1362, 1324, 1251, 1178, 1096, 1074, 1057, 969, 933, 855, 800, 780, 763, 739, 617, 585, 526 cm^{-1}.

[HL³-Ru]; Verim: %56. Renk: siyah. Elemental analiz verileri : $[Ru(L^3)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4RuCl.H_2O$ (MA: 775.25 g/mol): C, 61.96; H, 6.50; N, 3.61 Bulunan (%): C, 62.02; H, 6.52; N, 3.64. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1619, 1456, 1362, 1324, 1251, 1178, 1096, 1074, 1057, 969, 933, 855, 800, 780, 763, 739, 617, 585, 526 cm^{-1}.

[HL³-VO]; Verim: %75. Renk: siyah. Elemental analiz verileri : $[VO(L^3)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4VO$ (MA: 705.31 g/mol): C, 68.07; H, 7.14; N, 3.97 Bulunan (%): C, 68.05; H, 77.11; N, 3.98. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1620, 1455, 1362, 1251, 1178, 1096, 1074, 1056, 969, 856, 800, 780, 763, 739, 584, 527 cm^{-1}.

[HL⁴-Co]; Verim: %93. Renk: yeşil. Elemental analiz verileri : $[Co(L^4)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4Co$ (MA: 751.83 g/mol): C, 63.90; H, 7.51; N, 3.73 Bulunan (%): C, 63.94; H, 7.49; N, 3.72. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3378, 2960, 1615, 1569, 1442, 1392, 1381, 1361, 1337, 1321, 1288, 1222, 1204, 1166, 1108, 1056, 1022, 964, 982, 879, 832, 803, 794, 750, 689, 650, 597, 544, 516, 490 cm^{-1}.

[HL⁴-Mn]; Verim: %97. Renk: sarı. Elemental analiz verileri : $[Mn(L^4)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4Mn$ (MA: 693.79 g/mol): C, 69.25; H, 7.26; N, 4.04 Bulunan (%): C, 69.14; H, 7.21; N, 4,02. IR (ATR, v, cm^{-1}): 3352, 2959, 1616, 1570, 1511, 1442, 1392, 1381, 1361, 1337, 1321, 1287, 1256, 1221, 1203, 1166, 1107, 1056, 1022, 964, 932, 879, 831, 803, 794, 750, 689, 650, 598, 544, 516, 489, 455 cm^{-1}.

[HL⁴-Fe]; Verim: %94. Renk: siyah. Elemental analiz verileri : $[Fe(L^4)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4FeCl.H_2O$ (MA: 819.33 g/mol): C, 58.57; H, 7.37; N, 3.42 Bulunan (%): C, 59.03; H, 7.32; N, 3.54. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2964, 1604, 1512, 1460, 1361, 1303, 1221, 1166, 1124, 1057, 1021, 964, 933, 834, 794, 750, 490 cm^{-1}.

[HL⁴-Cr]; Verim: %83. Renk: yeşil. Elemental analiz verileri : $[Cr(L^4)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4CrCl.H_2O$ (MA: 726.30 g/mol): C, 66.15; H, 6.94; N, 3.86 Bulunan (%): C, 66.12; H, 6.78; N, 3.78. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2960, 1615, 1571, 1521, 1442, 1392, 1361, 1338, 1322, 1288, 1222, 1204, 1166, 1109, 1056, 1022, 964, 879, 832, 794, 750, 690, 650, 598, 545, 517, 490, 455 cm^{-1}.

[HL⁴-Ru]; Verim: %90. Renk: siyah. Elemental analiz verileri : $[Ru(L^4)_2ClH_2O]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4RuCl.H_2O$ (MA: 829.41g/mol): C, 57.93; H, 6.81; N, 3.38 Bulunan (%): C,

59.90; H, 6.97; N, 3.41. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2961, 1604, 1514, 1455, 1394, 1361, 1288, 1209, 1162, 1115, 1020, 974, 838, 795, 750, 615, 540, 455 cm^{-1}.

[HL^4-VO]; Verim: %94. Renk: siyah. Elemental analiz verileri : $[VO(L^4)_2]$ $C_{38}H_{44}N_2O_4VO$ (MA: 777.85 g/mol): C, 61.77; H, 7.52; N, 3.60 Bulunan (%): C, 61.72; H, 7.50; N, 3.65. IR (ATR, v, cm^{-1}): 2960, 1606, 1513, 1488, 1440, 1362, 1288, 1223, 1205, 1165, 1115, 1024, 964, 933, 833, 795, 750, 615 cm^{-1}.

2.3. HL^3 ve HL^4 ligandının Moleküler Yapıları

Ligandların için X-ışını kristal grafik verileri Mo-Kα radyasyon kullanarak 293 (2) Kon a Bruker Apex IICCD difraktometrede toplandı (λ=0,71073 Å). Veri azaltma Bruker SAINT [17] kullanılarak gerçekleştirildi. Ligand yapıları doğrudan yöntemlerle çözülmüş ve F^2 üzerinde tüm kısımları kullanarak düzeltilmiştir. Ardından hidrojen atomları, bir izotropik atomik yer değiştirme parametreleri kullanılarak düzenlendi. Karbonatomlarına bağlı hidrojenlerbağlanma modeli kullanılarak hesaplanan konumlara yerleştirilmiştir. Oksijen atomlarına bağlanan hidrojen atomları, elektron yoğunluk haritalarından bulunmuştur. Kristal verileri ve yapı çözümlerinin ayrıntıları ve arıtım değerleri Tablo 1'de verilmektedir.

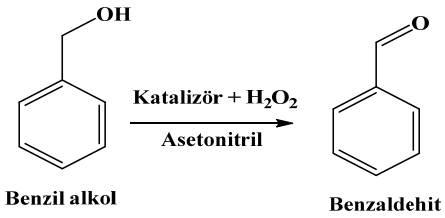
Tablo 1. Kristalografik veriler.

Kimlik kodu		HL^3	HL^4
Kapalı Formul		$C_{20}H_{25}NO_2$	$C_{20}H_{25}NO_2$
Molekül ağırlığı		311.41	311.41
Kristal sistem		Orthorhombic	Monoclinic
Uzay grubu		P2(1)2(1)2(1)	P2(1)
Birim Hücre	a (Å)	7,5120(4)	8,6141(6)
	b (Å)	10,3524(7)	5,9519(4)
	c (Å)	23,7868(16)	36,376(3)
	α (°)	90	90
	β(°)	90	96,479(2)
	γ (°)	90	90
Hacim ($Å^3$)		1849,8(2)	1853,1(2)
Z		4	4
Abs. katsayısı (mm^{-1})		0,071	0,071
Toplanan yansıma		17826	45716
Bağımsız yansıma [R_{int}]		4537 [0,0629]	8718 [0,0549]
R1, wR2 [I>2□(I)]		0,0520; 0,1132	0,0749; 0,1555
R1, wR2 (tüm data)		0,1306; 0,1433	0,1144; 0,1727

2.4. Benzil alkol oksidasyonu

Benzil alkolün benzaldehite ve benzoik aside dönüşüm miktarları, gaz kromatografisi (ZB-1 kolonu (30 m uzunluk, 0.5 nm ID ve 3.0 um film kalınlığı) ve alev iyonizasyon detektörü (FID)) kullanılarak yüzde olarak belirlendi. Benzil alkolün katalitik oksidasyonu işlemi için katalizör (0.01 mmol), benzil alkol (1 mmol) ve H_2O_2 (2 mmol) kullanılarak 80 ^oC'de 8 saat reflüks edildi. Katalizör: substrat: oksidan oranı sırasıyla 1: 100: 200 olarak alındı. Kompleksler 5 mL asetonitril içinde çözüldü ve daha sonra her bir oksidasyon deneyi için benzil alkol ve H_2O_2 ilave edildi (Şekil 2). Oksidasyondan

sonra 20 µl numune alındı ve 2 mL'ye asetonitril ile tamamlanarak GC cihazına enjekte edildi [20-22].

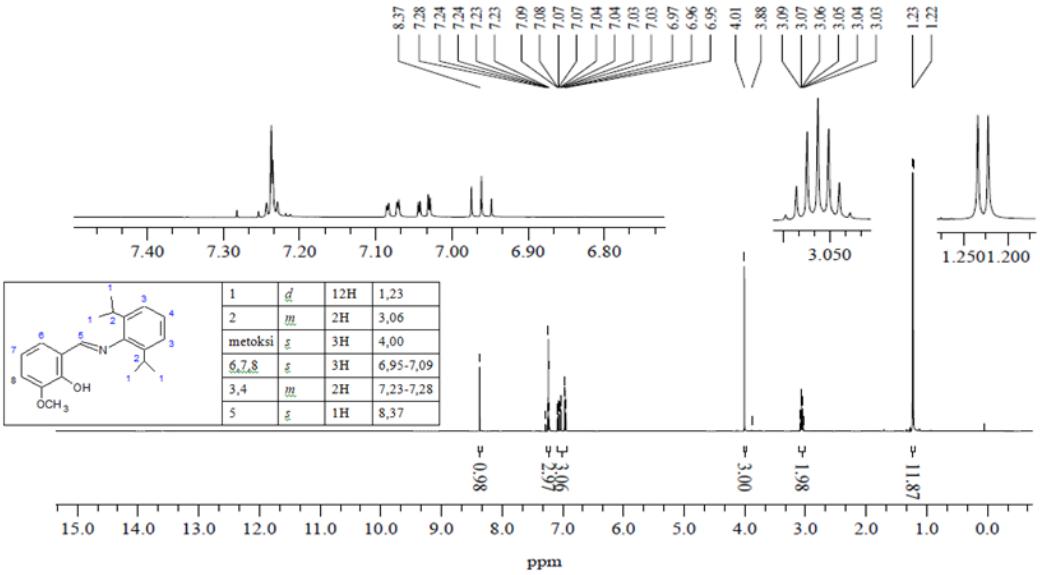


Şekil 2. Benzil alkolun genel oksidasyon reaksiyonu

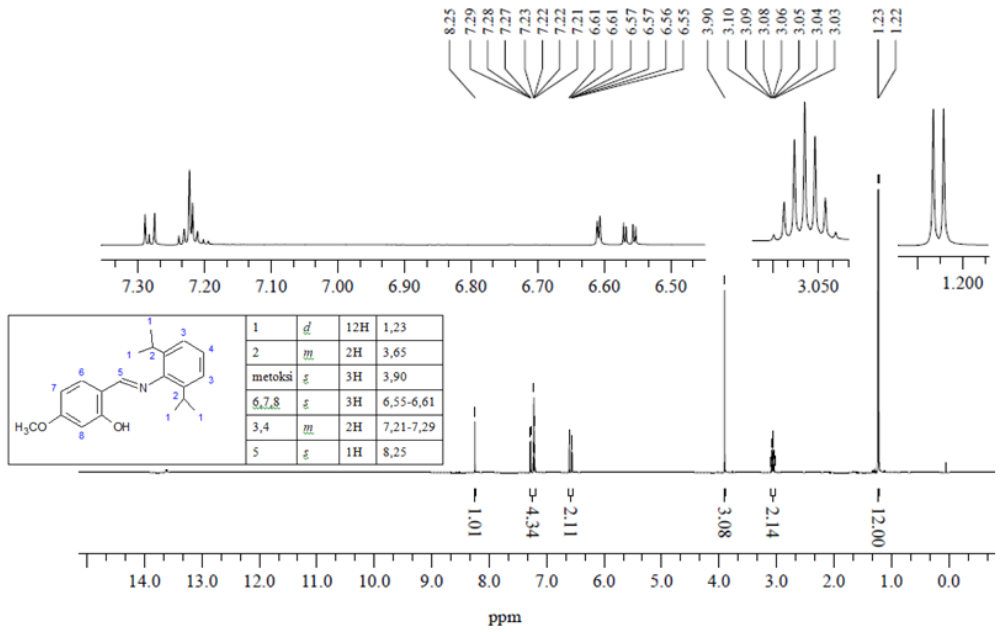
3. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada, iki yeni metoksi grubu içeren Schiff baz ligandı ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiş ve spektroskopik ve analitik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Ligandların elementel analiz verileri ve metal kompleksleri teorik değerlerle uyumludur. Elemental analiz verileri, metal komplekslerinde metal:ligand oranının 1:2 olduğu gösterilmiştir. Analiz verileri, komplekslerin önerilen yapısı ile desteklenmiştir.

Ligandların ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 3-4'de gösterilmiştir. HL^3 ve HL^4 spektrumlarında, 1.23 ppm aralığındaki ikili sinyaller -CH_3 hidrojen atomlarına atfedilebilir. 3,06–3,65 ppm aralığında -CH_2- grubu protonlarına atanabilir. 3.90–4.00 ppm aralığındaki singlet, metoksi (-OCH_3) grubu protonlarına atanabilir. -CH_2- proton sinyalleri her iki ligand için 6.55-7.29 ppm aralığında gözlendi. Ligandların azometin protonları 8,35-8,37 ppm aralığında görülmüştür [23].



Şekil 3. HL^3 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

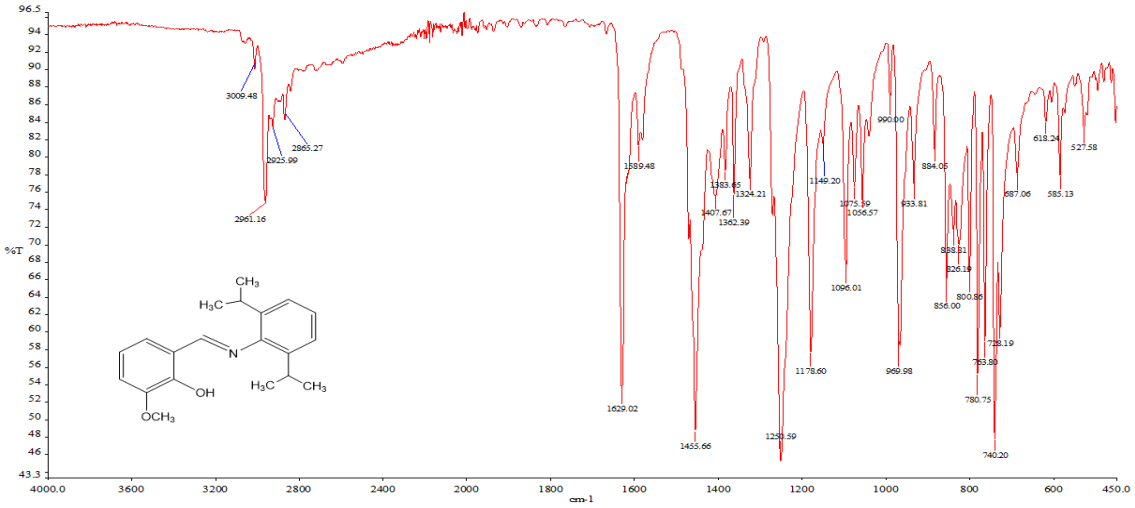


Şekil 4. HL^4 ligandının ^{1}H-NMR spektrumu

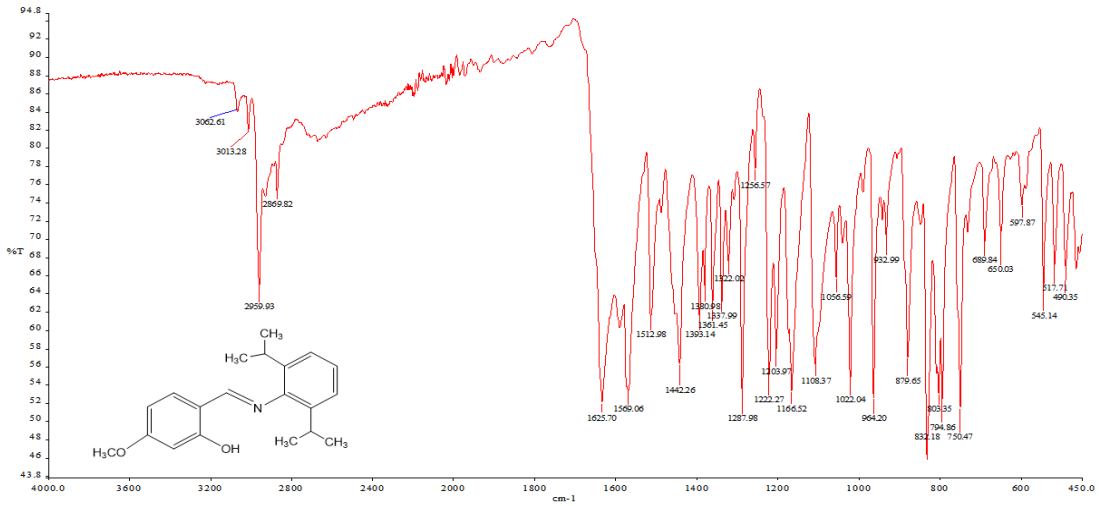
Ligandların (HL^3 ve HL^4) ve bunların komplekslerinin kızılötesi spektrumları incelenmiştir (Şekil 5-6). Daha sonra, ligandların metal iyonlarına koordinasyonuna erişmek için ligandların kızılötesi spektrumları metal kompleksleri ile karşılaştırıldı. Schiff baz ligandlarının (HL^3 ve HL^3) FT-IR spektrumlarında, ν(C=O) aldehit grubu titreşimlerinin olmaması ve 1629 cm^{-1}'de yeni bir bant oluşumu, Schiff baz ligandlarının oluşumunu doğrulamıştır (Tablo 2). HL^3'in FT-IR spektrumu Şekil 5'te gösterilmektedir. Kızılötesi spektral verilerde, 2961–2865 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar alifatik ν(C–H) titreşimlerine atfedilebilir. Azometin ν(CH=N) bandı gerilmesi, her iki ligand için 1629 ve 1625 cm^{-1} gözlendi. Schiff baz ligandlarında -CH=N germe frekanslarının metal komplekslerinde daha düşük dalga sayısı değerlerine kayması, azometin azotunun metal iyonlarına koordinasyonunu gösterdi. Bu durum azometin nitrojeninin metal iyonlarıyla koordine edildiğini gösterir. Metal komplekslerinin IR spektrumlarında ise sırasıyla 1604-1620 cm^{-1} aralığında imin bağ gerilmeleri gözlendi. Ligandların spektrumlarında, fenolik grup ν(OH) nedeniyle geniş bant 3100-3500 cm^{-1} aralığında gözlendi [24-28].

Tablo 2. FTIR spektrumlarında ν(CH=N) gerilme frekansları

	HL^3	1629 cm^{-1}			HL^4	1625 cm^{-1}	
CoL^3	1620 cm^{-1}	CrL^3	1619 cm^{-1}	CoL^4	1615 cm^{-1}	CrL^4	1615 cm^{-1}
MnL^3	1620 cm^{-1}	RuL^3	1619 cm^{-1}	MnL^4	1616 cm^{-1}	RuL^4	1604 cm^{-1}
FeL^3	1620 cm^{-1}	VOL^3	1620 cm^{-1}	FeL^4	1604 cm^{-1}	VOL^4	1606 cm^{-1}



Şekil 5. HL^3 ligandının FT-IR spektrumu.



Şekil 6. HL^4 ligandının FT-IR spektrumu.

3.1. HL^3 ve HL^4 ligandlarının moleküler yapısı

Her iki ligandın moleküler yapıları Şekil 7'de verilmektedir. Bileşiklerin moleküler yapıları benzer olup, fenol halkasındaki sübsitüe grublar ile iki aromatik halka arasındaki dihedral açıdan birbirinden farklıdır. Bileşik $HL^{4'}$ün asimetrik birimi, benzer bağ uzunlukları ve açıları olan iki bağımsız molekül içerir. Bileşikteki tüm bağ uzunlukları ve açıları normal aralıklardadır. Fenil halkalardaki tüm bağ uzunlukları ve açıları normal Csp2-Csp2 değerleri içindedir. X-ışını verileri, katı halde fenol-imin tautomer biçimini tercih ettiğini ortaya koymaktadır. Her iki bileşendeki azometin bağlantı mesafeleri normal C=N değerleri aralığında olup seçilen bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 3'de verilmektedir.

O1 - N1 arasındaki her üç bileşikte bir S(6) hidrojen bağ motifi üreten molekül içi fenol-imin hidrojen bağları vardır. Hidrojen bağ parametreleri Çizelge 4'de listelenmiştir.

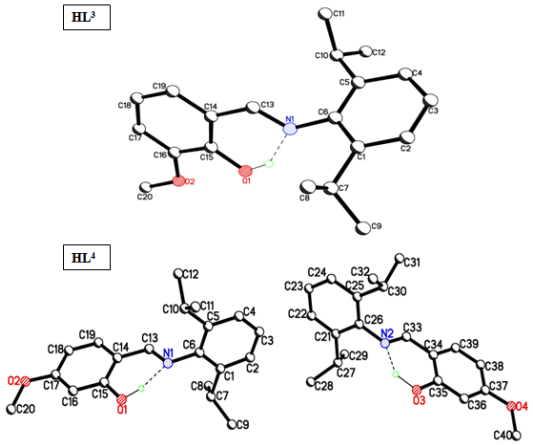
Çizelge 3. Her iki bileşik için seçilen bağ uzunlukları ve açıları (Å, º)

	HL^3	HL^4
N(1)-C(6)	1,429(3)	1,436(4)
N(1)-C(13)	1,279(2)	1,277(4)
O(1)-C(15)	1,346(2)	1,352(4)
N(2)-C(26)	-	1,430(4)
N(2)-C(33)	-	1,269(4)
O(3)-C(35)	-	1,344(4)
C(13)-N(1)-C(6)	121,67(18)	119,7(3)
C(33)-N(2)-C(26)	-	120,0(3)

Çizelge 4. Bileşikler için hidrojen bağ parametreleri

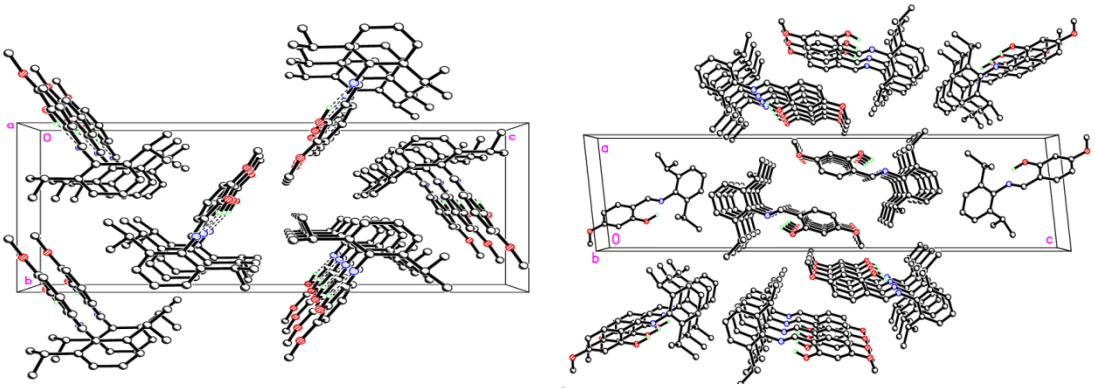
	D-H····A	D-H	H····A	D····A	<(DHA)
HL^3	O1-H1A····N1	0,96(3)	1,73(3)	2,592(2)	148(2)
HL^4	O1-H1A····N1	0,94(5)	1,73(6)	2,597(4)	152(5)
HL^4	O3-H3A····N2	1,16(5)	1,55(5)	2,593(3)	145(4)

Simetri işlemi i: –x, 0.5+y, 0.5-z



Şekil 7. Bileşiklerin moleküler yapıları. Berraklık sağlamak için karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları gösterilmemiştir.

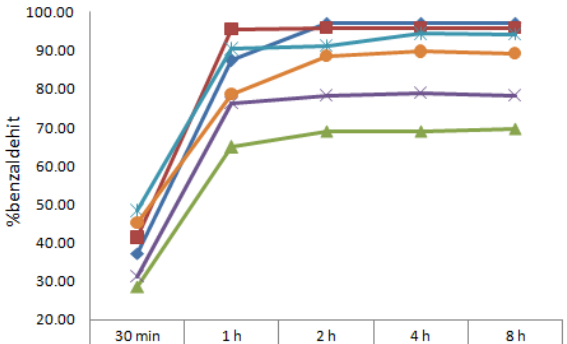
Aromatik halkalar, izopropil gruplarının sterik engellemesine bağlı olarak düzlemsellikten oldukça fazla bükülmüştür. İki aromatik halka (C1/ C6-C14 / C19) arasındaki dihedral açılar sırasıyla HL^3 ve HL^4 için 65,84 (8) ve 87,21 (10)º dir. HL^3 ve HL^4'te π-π fenil-fenil etkileşimleri gözlemlenmemiştir. HL^3 ve HL^4 molekülleri, CH····π and CH····O zayıf hidrojen bağı etkileşimleri ile bağlanır ve HL^3 ve HL^4 paketleme diyagramı Şekil 8'de verilmektedir.



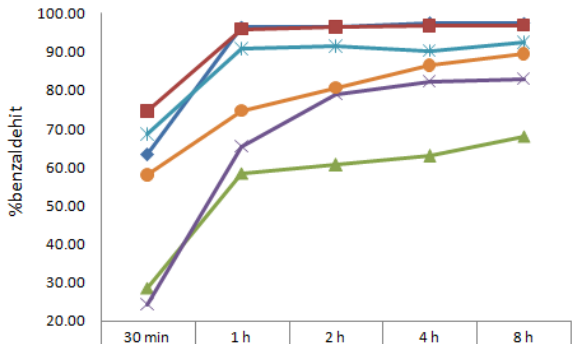
Şekil 8. Paketlenme diyagramı (HL^3 ligandı a eksenini aşağıya doğru görüntüleme ve HL^4 ligandı b eksenini aşağıya doğru görüntüleme).

3.2. Metal Komplekslerin Benzil Alkol Oksidasyonunda Katalizör Etkisi

Metal komplekslerinin katalizör etkisi benzil alkolün oksidasyonu üzerinde araştırılmıştır. Benzil alkolün oksidasyon reaksiyonu başlatıldıktan 30 dakika, 1, 2, 4 ve 8 saat sonra alınarak, benzaldehit ve benzoik asit oluşumu Gaz Kromatografisi (GC) [19-22] ile belirlenmiştir. Benzil alkolün oksidasyonunda, metal komplekslerinin katalizindeki dönüşümlerin katalizörsüz oksidasyona göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunların arasında Co, Mn ve Ru metal komplekslerinin katalizinde %90'ın üzerinde toplam dönüşüm gözlenmiştir. En az dönüşüm Fe metal komplekslerinde (%69 ve %67) gözlendi. Oksidasyon işleminde benzoik asit oluşumu ise görülmemiştir. (Şekil 8, 9). Literatürde ise benzer yapıdaki Schiff baz metal komplekslerinin, benzil alkolün %40 ila %90'ı kadar katalitik oksidasyon verimliliğine sahip olduğu görülebilmektedir [29-32].

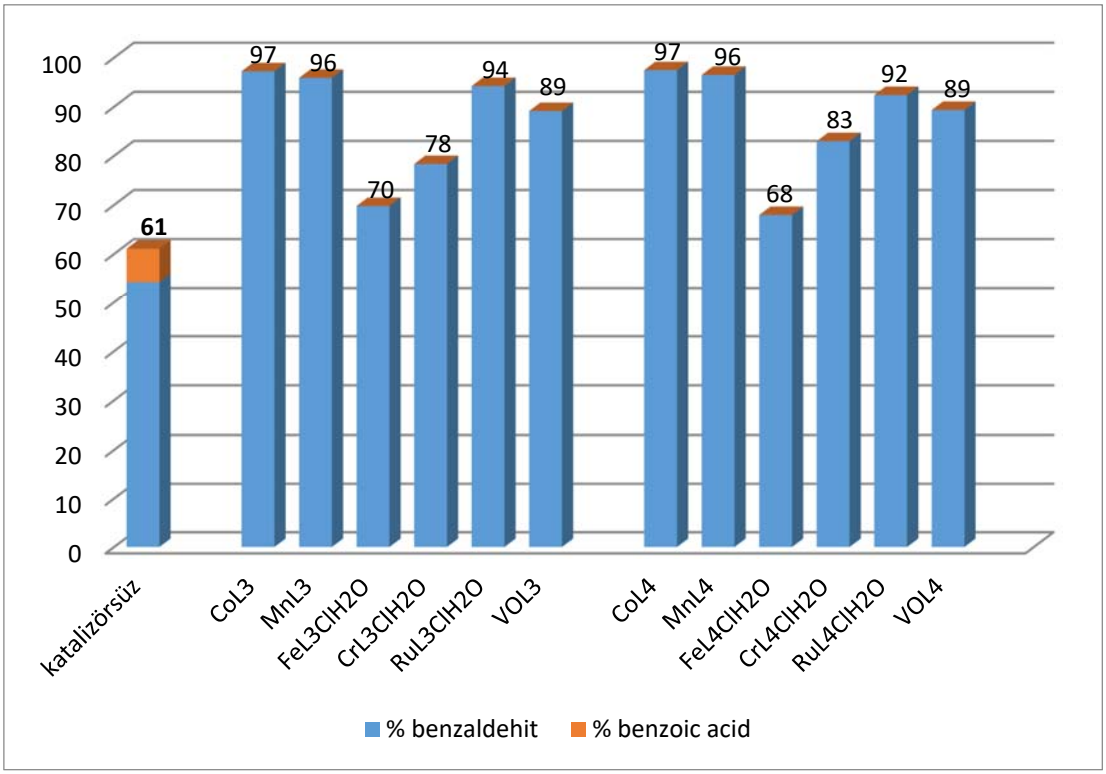


	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CoL3	37.28	87.43	97.13	97.14	97.22
MnL3	41.36	95.48	95.79	95.64	95.87
FeL3	28.69	64.85	68.95	69.12	69.78
CrL3	31.25	76.35	78.32	78.96	78.32
RuL3	48.36	90.36	91.25	94.31	94.22
VOL3	45.27	78.69	88.65	89.76	89.12



	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
CoL4	63.24	96.45	96.47	97.36	97.45
MnL4	74.52	95.78	96.35	96.67	96.78
FeL4	28.65	58.36	60.58	62.89	67.94
CrL4	24.36	65.34	78.95	82.36	82.98
RuL4	68.47	90.74	91.37	90.25	92.37
VOL4	57.95	74.65	80.63	86.42	89.34

Şekil 8. Benzil alkol oksidasyonunda süreye bağlı %benzaldehit dönüşümleri



Şekil 9. Benzil alkol oksidasyonunda toplam %benzaldehit ve %benzoik asid dönüşümleri

4. Sonuç

İki yeni metoksi içeren Schiff baz ligandı ve bunların Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Cr^{3+} ve VO^{2+} kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Elemental analizler sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimini doğrularken FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopisi ligandlardaki fonksiyonel grupları ve -HC=N- imin gruplarını doğrular. Komplekslerin metal-ligand oranları 1:2 olarak bulunmuştur. Schiff bazı ligandı HL^3 ve HL^4'in kristal yapısı, tek kristalli X-ışını kırınım analizi ile başarıyla belirlenmiştir. Sentezlenen kompleksler, benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldı. Co-, Mn- ve Ru-kompleksleri belirlenen koşullar altında katalizörsüz H_2O_2 oksidasyonuna göre oksitlenmiş ürünlerde %90'nın üzerinde daha verimli dönüşüm sağladığı bulunmuştur. Ancak hiçbir metal kompleksinin katalizörlüğünde benzoic asit oluşumuna rastlanmamıştır. Dolayısıyla sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri benzil alkolun oksidasyonunda basamak sınırlayıcı katalizör olarak öngürülebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (BAP proje no: 2013 / 2-27 D) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, kataliz ve X-ışını kristalografik çalışmalarında yardımcı oldukları için Prof. Dr. Serhan Uruş ve Prof. Dr. Muhammet Köse'ye teşekkür eder.

Ek bilgi

CCDC 1466491, HL^1 bileşikleri için tamamlayıcı kristalografik verileri içerir. Veriler www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif üzerinden, data_request@ccdc.cam.ac.uk e-posta ile veya The Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road ile

iletişime geçilerek ücretsiz olarak elde edilebilir. Cambridge CB2 1EZ, İngiltere. Faks: +44 (0) 1223−336033.

Kaynaklar

- G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc Cleverty, Properties and Applications of Coordination Compounds, Pergamon Press, Oxford **1987.**
- M. Dolaz, M. Tümer, Trans. Metal Chem. **2004**, 29, 5516.
    - Filarowski, A. Koll, T. Glowiok, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2002**, 2, 835.
- P. A. Vigato, S. Tamburini, Coor. Chem. Rev. **2004**, 248, 1717.
    - M. Abu-Dief, I. M. A. Mohamed, Basic J. and Appl. Scien. **2015**, 4, 119.
- Y. Robin, K. M. Fromm, Coor. Chem. Rev. **2006**, 250, 2127.
- Ahmed M Abu-Dief, Raúl Díaz-Torres, Eva Carolina Sañudo, Laila H Abdel-Rahman, Núria Aliaga-Alcalde, Polyhedron 64. 2013, 203-208.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M. S. S. Adam, S. K. Hamdan, Catal. Lett. **2016**, 146, 1373.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M Basha, A. A. H. Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. **2017**, 31 (11), e3750.
- S. I. Al-Saeedi, L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, S. M. Abdel-Fatah, T. M. Alotaibi, A. M. Alsalme, A. Nafady, Catalysts**. 2018**, 8, 452.
- L. H. Abdel-Rahman, Ahmed M Abu-Dief, Mohamed R Shehata, Faten M Atlam, Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem**. 2019**, 33(4) e4699.
- Ahmed M. Abu-Dief Laila H. Abdel-Rahman Azza A. Hassan Abdel-Mawgoud, Appl Organometal Chem. 2020;34(2) e5373.
- G. Ceyhan, M. Kose, M. Tumer, I. Demirtas, Spect. Chim Acta Part A. 2015, 149, 731.
- P. I. Nagy, W. M. F. Fabian, J. Phys. Chem. B. 2006,110, 25026.
- W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2801.
- M. Dolaz, M. Kose, Appl Organometal Chem. 2019, 33, e4970.
- Bruker, APEX2 and SAINT Bruker AXS Inc. 1998.
- G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A. 2008, 64, 112.
- Mobinikhaledi, M. Zendehdel, P. Safari, Transition Met Chem. 2014, 39, 431–442.
- G.C. Behera, K.M. Parida, Appl Catal A: General. 2012, 413– 414, 245– 253.
- W. A. Herrmann, J. P. Zoller, R. W. Fischer, J Organometc Chem. 1999 ,579, 404–407.
- Dasgupta, P.E. Humphrey, J Chromatogr B. 1998, 708, 299–303.
- A. Tellez, S. V. de Souza, W. O. Lin, Spectrochim. Acta A. 2000, 56, 653.
- L.H. Abdel-Rahman, R.M. El-Khatib, L.A.E. Nassr, A.M. Abu-Dief, M. Ismael, and A.A. Seleem, Spectrochim. Acta. 2014, 117, 366.
- L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, M. O. Aboelez, A. A. H. Abdel-Mawgoud, J. Photochem. Photobiol. B. 2017, 170, 271.
- Laila H. Abdel-Rahman, M.S Adam, Ahmed M. Abu-Dief, H. Moustafa, M. Basha, Ahmed H. Aboria, Badriah Saad Al-Farhan, H. El-Sayed Ahmed, Appl Organometal Chem. **2018**;32:e4527

- Ahmed M. Abu-Dief, Hussein M. El-Sagher, Mohamed R. Shehata, Appl Organometal Chem. **2019**;33:e4943.
- LH Abdel-Rahman, AM Abu-Dief, H Moustafa, AAH Abdel-Mawgoud, Arabian J. of Chem. **2020**, 13 (1), 649-670.
- A.B. Sorokin, S.L. Kachkarova-Sorokina, C. Donze, C. Pinel, P. Gallezot, Top Catalysis. **2009**, 27, Nos. 1–4, February.
- H. R. Mardani, H. Golchoubian , J. Mol. Catal. A: Chem. **2006**, 259, 197–200.
- J.A.L. da Silva, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, Coord. Chem. Rev. **2011**, 255, 2232-2248.
- P.L. Bragd, H. van Bekkum, A.C. Besemer, Topics in Catal. **2004**. 27, 1–4.

Evaluation of Inhibitor Activity of Syringa Vulgaris (Angiospermae) Extract on the Acidic Corrosion of Mild Steel

Demet Özkır
Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Arts & Sciences, Department of Chemistry, Niğde/TURKEY
dozkir@ohu.edu.tr

Abstract: The inhibition efficiency of Syringa vulgaris extract on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution was examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization (LPR) and potentiodynamic polarization techniques. The experiments were carried out by immersing mild steel electrodes in acidic solutions containing Syringa vulgaris extract at different concentrations for 1 hour to equilibrate before each electrochemical measurement. As a result of 1 hour electrochemical experiments, Syringa vulgaris extract indicated a strong inhibitory effect and as the extract concentration in acidic solutions increased, the protection effect of mild steel raised. In addition, the surface morphologies of electrodes immersed in 1.0 M HCl solutions without and with inhibitor in 1 h immersion period were examined by optical microscope and it was showed that the metal surface in the inhibited solution had a smoother image compared to the uninhibited surface.
Keywords: EIS, Syringa vulgaris, Acidic corrosion, Surface adsorption, Green inhibitor.

1. Introduction

The surface of metal-based structures is prone to extensive corrosion damage due to aggressive acidic environments commonly encountered in various industries. Acidic environment can cause massive damage to the mild steel surface, causing potential deformation of the metallic material and significant economic losses. One of the most effective ways to control and reduce these losses is by applying corrosion inhibitors (Quarishi et al., 2021; Usman and Ali, 2018).

Recently, research on some new organic corrosion inhibitors such as natural extracts (Verma et al., 2018; Özkır and Ezer, 2020), amino acids (Chauhan et al., 2020), ionic liquids (Verma et al., 2017), biopolymers (Umoren and Eduok, 2016), pharmaceutical products (Dohare et al., 2019), environmentally safe heterocyclic compounds has started to attract attention. Plant extracts are abundant in nature and contain phytochemicals with excellent water solubility. Plant extracts are recognized as biocompatible and green corrosion inhibitors, and they are also extremely environmentally friendly.

In practice there are a number of principles, variously referred to as "Green Chemistry", to develop environmentally safe molecules to be used as corrosion inhibitors (CEFAS, 2001). These include the use of materials such as low toxic chemical reagents, biocatalysts and safer solvents.

Plants are unique beings that transform solar energy into a source of life through photosynthesis. Photosynthesis is also the raw material of many fruits and vegetables that we use in our daily lives.

In this study, the plant extract “Syringa vulgaris L.”, angiospermae species from the Oleaceae family, whose inhibitory effect was investigated, was used. The leaves of this plant are bright green, the edges are straight and heart-shaped. Syringa vulgaris is a large deciduous shrub or small multi-stem tree. The flowers are petal-like and tubular base, with an open four-lobed apex, with purple inflorescences usually 8–18 cm long (Figure 1). It has also taken its place among the most popular ornamental plants in the world today. Secondary metabolites such as alkaloids, flavonoids, organic acids and terpenoids that are not directly related to vitality are metabolism products of plants and also protect the plant against bacterial attacks.

The Syringa vulgaris species used in this study was collected from the central campus of Niğde Ömer Halisdemir University in Niğde, Turkey. It is also a particularly important study in terms of inhibiting the corrosion of the mild steel electrode in hydrochloric acid environment. For this purpose, it was aimed to investigate the effect of extract of the plant’s flowers as an inhibitor on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl solution by some electrochemical tests at different concentrations. As result, it has been argued that the harmful and non-toxic environmentally friendly extract is a highly effective inhibitor for industrial applications.

2. Materials and Methods

2.1. Extract solutions

Syringa vulgaris specimens were dried to prepare the stock solution of this plant’s flowers extract in an oven for approximately 1 hour at 80 °C. The leaves and stems of the plant were removed from the flowers. The 7 g of purple flowers separated from stems and leaves are weighed and 250 mL distilled water was added and refluxed for 18 h. The refluxed solution was filtered. The photograph of the extract obtained is shown in Figure 2. The concentration of the stock Syringa vulgaris solution studied was 0.098% (w/v). Other concentrations were prepared by dilution of the stock solution. Electrochemical experiments were carried out in 1.0 M HCl solution.



Figure 1. Photos of Syringa vulgaris taken in the laboratory



Figure 2. Photo of Syringa vulgaris extract obtained

2.2. Electrodes and electrochemical tests

The corrosion tests were obtained on the surface of mild steel electrodes. The chemical composition (wt.%) of working electrodes is given in Table 1.

Table1. The chemical composition of the working electrodes

Element	%	Element	%	Element	%
(C)	0.08400	**(Si)**	0.10200	**(Mn)**	0.40900
(P)	0.01100	**(S)**	0.01900	**(Cr)**	0.06030
(Mo)	0.01040	**(Ni)**	0.07890	**(Al)**	Trace
(Co)	0.00198	**(Cu)**	0.21700	**(Nb)**	0.00222
(Ti)	Trace	**(V)**	0.01100	**(W)**	Trace
(Pb)	Trace	**(Sn)**	0.01620	**(Sb)**	Trace
(Fe)	Remain				

The electrodes were inserted in a cylindrical mold containing polyester and the surface area 0.5024 cm^2 of electrodes were exposed to the hydrochloric acid solutions. The surfaces of the working electrodes were polished with 150 and 600 grids of abrasive paper. The electrode surfaces were cleaned with distilled water and acetone. The conventional three electrode methods were used for electrochemical experiments. The

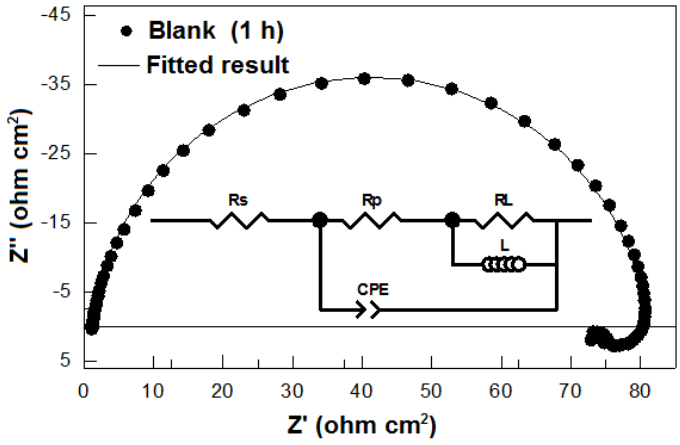
first electrode is mild steel was used as the working electrode. The second one, the counter electrode is a platinum plate with a surface area of 1.0 cm^2, and the third one is Ag/AgCl as the reference electrode.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization and potentiodynamic polarization measurements were conducted using a computer-controlled CHI 660B model electrochemical analyser. These measurements were performed in 1.0 M HCl solution in without and with different Syringa vulgaris extract concentrations. Before all electrochemical measurements, the working electrodes were immersed in the working solution for 1 h in order to stabilize the system for the open circuit potential (E_{corr}) at 298 K. EIS measurements were conducted on the E_{corr} at a frequency range of 10^5 to $5x10^{-3}$ Hz with 5 mV amplitude applied to the system. Surface images were taken 1 h of duration in aggressive solution (1.0 M HCl) with and without Syringa vulgaris flowers extract by using a digital camera integrated OLYMPUS BX-51 (Center Valley, PA, USA) model optical microscope. The surface analyses were only performed in a 1.0 M HCl solution containing without and with 0.075% (w/v) Syringa vulgaris extract.

3. Results and Discussion

3.1. EIS and LPR test results

Electrochemical impedance spectroscopy is a fast and easy method used to investigate the protective properties of organic inhibitors on metals. Since it does not disturb the metal/solution interface, more reliable results are obtained with this method (Özkır, 2019b; Özkır and Kayakırılmaz, 2020). Therefore, in order to determine the electrochemical behaviour of mild steel, measurements were made and evaluated by EIS at the end of one hour waiting period in solutions containing 1.0 M HCl with and without inhibitor at 298 K. The electrochemical behaviour of mild steel was obtained by scanning with EIS at amplitude of 5 mV and a frequency range of 10^5 Hz to $5x10^{-3}$ Hz. Extract concentrations in 1.0 M HCl solution are 0.025%, 0.050% and 0.075% (w/v), respectively. The equivalent circuits of the corrosion process were formed from these data by using Zview2 software. Proposed equivalent electrical circuits for mild steel electrodes were inserted in Figure 3 and the Nyquist diagrams in HCl solution of the extract have been showed for 1 h exposure time in Figure 3.



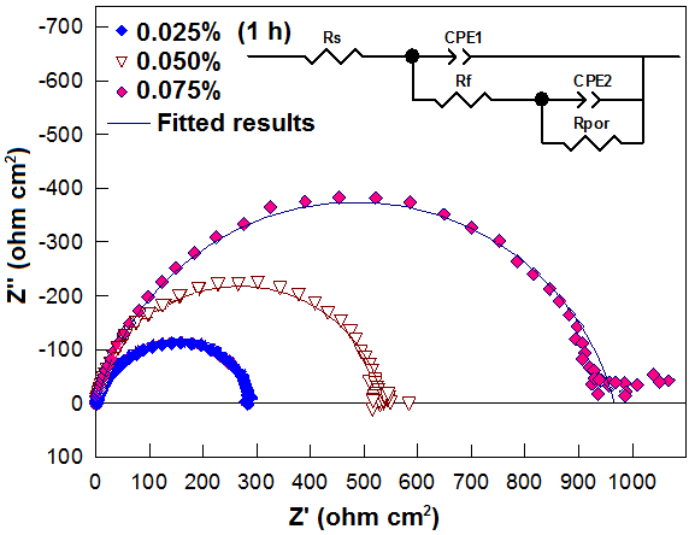


Figure 3. Proposed equivalent electrical circuits and EIS diagrams for mild steel in 1.0 M HCl solution without and with various extract concentrations at 1h at 298 K

When the influence of Syringa vulgaris extract on the metal surface is investigated, it is interpreted by polarization resistances from the Nyquist diagrams. The Nyquist diagrams at the end of the 1 hour immersion period in Figure 3 showed that the polarization resistance increased significantly as a result of the addition of S. vulgaris extract to the acidic medium. That is, as the extract concentration increased, the adsorption of the plant extract on the mild steel surface also increased in parallel. The impedance diagrams obtained at the end of one hour waiting period in solutions with and without inhibitor were in the form of a half ellipse. As can be clearly seen from the Figure 3, the radius of the semicircles formed in the high frequency region in all inhibitor solutions were larger than in the medium without inhibitor, and the radius increased as the concentration of inhibitor increased. Relevant EIS parameters are also showed in Table 2.

Table 2. Corrosion parameters determined from EIS measurements in solutions without and with Syringa vulgaris extract

C (M) (w/v %)	E_{corr} (V)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_L (Ω)	L (H)	R_p (Ω)	η (%)	$^*R_p$ (Ω)	$^*\eta$ (%)
1h										
Blank	-0.474	110	0.94	1.2	8	4	72	-	71	-
0.025	-0.518	69	0.85	1.1	-	-	291	**75.3**	303	**76.6**
0.050	-0.499	62	0.87	1.2	-	-	535	**86.5**	537	**86.8**
0.075	-0.478	54	0.84	1.3	-	-	965	**92.5**	813	**91.3**

(*): Values determined by the linear polarization resistance method

The η% values calculated from the R_p values at the end of one hour immersion period increased as the extract was added to the acidic medium. The ranges of inhibition efficiency values were 75.3–92.5%.

η% of Syringa vulgaris extract was calculated by the following equation (Özkır, 2019a):

$$\eta\% = \left(\frac{R'_p - R_p}{R'_p}\right) x100 \quad (1)$$

where R'_p and R_p values are inhibited and uninhibited polarization resistances, respectively.

The $*R_p$ and *η% values determined by the linear polarization resistance method are also given on the right side of the EIS findings in Table 1. While the $*R_p$ value was 71 Ω in 1.0 M HCl solution without inhibitor, it increased when inhibitor was added to the environment. The range of LPR values was 303–813 Ω. When the inhibitory efficiency findings of the extract determined by both electrochemical methods were compared, very consistent results were obtained with each other. According to these results, it was concluded that it was adsorbed onto the mild steel surface by means of various secondary metabolites containing abundant aromatic rings, which are in the structure of the inhibitor, showing an extremely effective inhibitory effect.

3.2. Potentiodynamic polarization test results

With the potentiodynamic polarization method, which is another electrochemical method, the electrochemical behaviour of mild steel was investigated by creating semi-logarithmic current-potential curves at 298 K in extract solutions with and without inhibitor for 1 h immersion time. Potentiodynamic polarization curves obtained are given in Figure 4 and potentiodynamic polarization parameters obtained from these curves are given in Table 3.

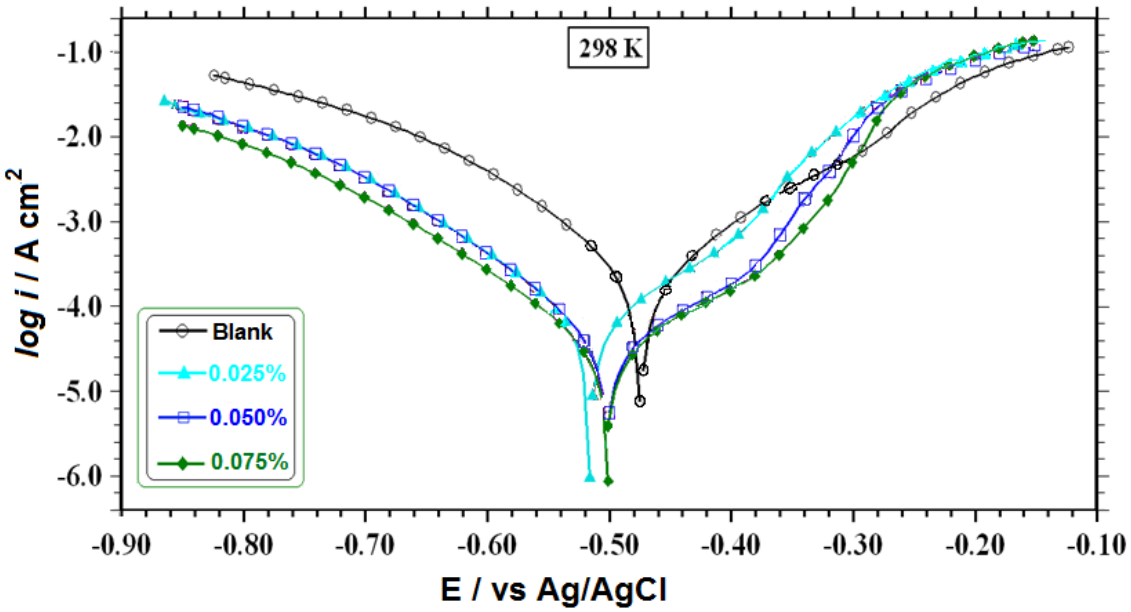


Figure 4. Potentiodynamic polarization curves obtained at 298 K in 1.0 M HCl solutions with and without Syringa vulgaris

While i_{corr} value was 265 μ/cm^2 in solution without inhibitor, it decreased as S. vulgaris extract was added to the medium (Table 3). In the cathodic curves, the contribution of the extract showed lower current density in 1.0 M HCl solution (Figure 4). Therefore, Syringa vulgaris extract is thought to act as a cathodic controlled-mixed type inhibitor in HCl solution. In the inhibited solutions studied, as the inhibitor concentration increased, the inhibition efficiency values enhanced and the distribution range of these values were 74.7-90.6%.

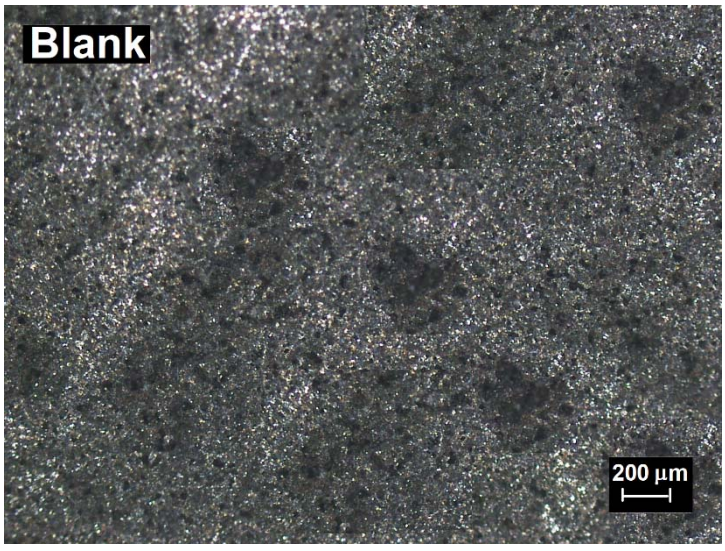
Table 3. Potentiodynamic polarization parameters of mild steel in 1.0 M HCl solution with and without Syringa vulgaris extract at 298 K

Extract Concentrations (%)	Temperature (K)	E_{corr} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{corr} (µA/cm²)	η (%)
Blank	298	-0.475	108	265	-
0.025		-0.516	105	67	74.7
0.050		-0.501	99	42	84.2
0.075		-0.501	105	25	90.6

The fact that the $-\beta_c$ values calculated in solutions with and without Syringa vulgaris did not change much except for a few values, which shows that the hydrogen formation mechanism is not affected by the inhibitor. As can be seen clearly in Figure 4, the cathodic Tafel curves is parallel. It has been concluded that hydrogen release is controlled by activation and the reduction mechanism is not affected by the presence of Syringa vulgaris.

3.3. Surface analysis results of mild steel electrodes

Surface images of mild steel electrodes have been evaluated by using optical microscope technique. Fig. 5 indicates the images of uninhibited and inhibited mild steel surfaces. It has been clearly revealed that the surfaces in the uninhibited medium are strongly damaged.



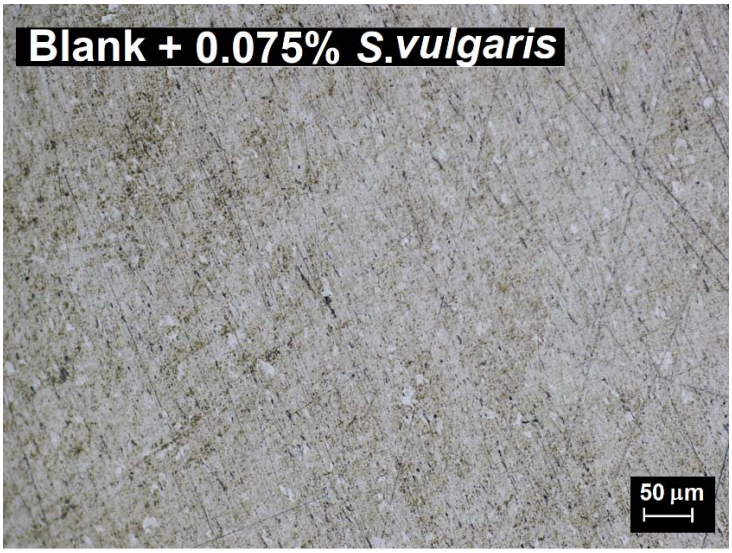


Figure 5. Optical micrographs of the mild steel surface after 1 h of immersion time

According to micrograph in inhibited solution, its surface is almost free from pits and it is smoother than the uninhibited solution. This result indicates a good protective film present on the mild steel surface and also confirms the high inhibition efficiency.

4. Conclusions

This study is important for the first application of Syringa vulgaris flowers', a type of angiopspermae of the Oleaceae family, an environmentally friendly and green inhibitor group as an acidic mild steel inhibitor. In the 1-hour exposure tests performed with all three electrochemical methods, the S. vulgaris extract adsorbed very well on the mild steel surface, providing an inhibition of about 90% at its highest concentration. All three electrochemical methods as well as optical microscope analysis results are highly compatible with each other. The use of green and environmentally friendly plant-based compounds as inhibitors against corrosion is very important for industrial processes and the environment, as they are biodegradable and do not contain toxic compounds.

References

- CEFAS, U.K. (2001). Guidelines for the UK Revised Offshore Chemical Notification Scheme, Burnham-on-Crouch, Essex, UK.
- Chauhan, D.S., Quraishi, M.A., Srivastava, V., Haque, J. and El Ebrahimi, B. (2020). Virgin and chemically functionalized amino acids as green corrosion inhibitors: influence of molecular structure through experimental and in silico studies. J. Mol. Struct. 1226 (Part B), pp.129259.
- Dohare, P., Quraishi, M.A., Verma, C., Lgaz, H., Salghi, R. and Ebenso, E.E. (2019). Ultrasound induced green synthesis of pyrazolo-pyridines as novel corrosion inhibitors useful for industrial pickling process: experimental and theoretical approach, Results Phys. 13, pp. 102344.
- Özkır D. (2019a). A Newly Synthesized Schiff Base Derived from Condensation Reaction of 2,5-dichloroaniline and benzaldehyde: Its Applicability through Molecular Interaction on Mild Steel as an Acidic Corrosion Inhibitor by Using Electrochemical Techniques. J. Electrochem. Sci. Technol., 10(1), pp. 37-54.

- Özkır D. (2019b). The Electrochemical Variation of a Kind of Protein Staining and Food Dye as a New Corrosion Inhibitor on Mild Steel in Acidic Medium. International Journal of Electrochemistry. 2019, pp.1-11.
- Özkır, D. and Ezer, T. (2020). A New Inhibitor Approach to the Corrosion of Mild Steel in Acidic Solution with Long-Term Impedance Tests: A New Application Area for Hypnum cupressiforme (Bryophyta). Anatolian Bryology, 6(2), pp. 119-128.
- Özkır D. and Kayakırılmaz K. (2020). The Inhibitor Effect of (E)-5-[(4-(benzyl(methyl)amino)phenyl)diazenyl]-1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium zinc(II) Chloride, an Industrial Cationic Azo Dye, onto Reducing Acidic Corrosion Rate of Mild Steel. J. Electrochem. Sci. Technol. 11(3), pp. 257-272.
- Quraishi, M.A., Chauhan, D.S. and Ansar, F.A. (2021). Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organicacid environments for oil-gas industry. Journal of Molecular Liquids, 329, pp. 115514.
- Umoren, S.A. and Eduok, U.M. (2016). Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: a review, Carbohydr. Polym. 140, pp. 314–341.
- Usman, B.J. and Ali, S.A. (2018). Carbon dioxide corrosion inhibitors: a review. Arab. J. Sci. Eng. 43, pp.1–22.
- Verma, C., Ebenso, E.E. and Quraishi, M.A. (2017). Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: an overview. J. Mol. Liq. 233, pp. 403–414.
- Verma, C., Ebenso, E.E., Bahadur, I. and Quraishi, M.A. (2018). An overviewon plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. J. Mol. Liq. 266, pp. 577–590.

Araknid Kitininin Bazı Ağır Metallerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Yavuz Sürme, Derya Atasever
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 51240, Niğde / TÜRKİYE
ysurme@ohu.edu.tr

Özet: Bu araştırmada Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ iyonlarının kitin biyo-adsorban üzerine adsorpsiyonuna dayalı, eşzamanlı bir katı faz önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini incelenmiştir. Çalışma, çözelti pH'sı, numune hacmi, eluent hacmi, eluent tipi ve akış hızları bakımından optimize edilmiştir. Yabancı iyonların, geliştirilen yöntem etkileri incelenmiştir. Her bir metal iyonunun gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Önerilen yöntemin uygulanabilirliği, analit ilavesi/geri kazanım tekniği ile test edilmiştir. Bu testler sonucunda % 95 ila % 100 arasında değişen kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Optimize edilen yöntem, atık su ve çevresel su numunelerindeki Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ derişimlerinin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.
Anahtar Kelimeler: Kitin, Biyoadsorban, Ağır metal, Adsorpsiyon, FAAS

1. Giriş

Kitin, doğada en yaygın ikinci amino polisakkarittir. Yengeç, ıstakoz, karides gibi kabuklu deniz hayvanlarının ana bileşenidir ve böceklerin iskeletinde, planktonlarda ve mantarların hücre duvarlarında bulunur (Zhang vd; 2000, Lonhienne vd., 2001, Vaaje-Kolstad vd., 2005).

Kitinin en büyük avantajı, yenilenebilir bir kaynak ve çevre dostu bir doğal biyopolimer olmasıdır. Kitin esas olarak poli-[β-(1,4)-2-asetamid-2-dioksi-β-D-glikopiranoz] yapısındadır ve ayrıca çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi-β-glukopiranoz monomerleri içerir. Kitin stabil bir yapıya sahiptir ve suda, alkolde, seyreltik asitlerde ve baz solüsyonlarında çözünmez. Kimyasal reaktivitesi çok düşüktür (Mass vd., 1998).

Kitin kararlı bir yapıya sahiptir ve suda, alkolde, seyreltik asitlerde ve bazlarda çözünmez. Kimyasal reaktivitesi çok düşüktür. Günümüzde kitin, tıptan gıdaya, tarımdan kozmetiğe, eczaneden atık su arıtmaya, fotoğrafçılıktan tekstil endüstrisine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır (Illum., 1998).

Ağır metaller hem yer kabuğunda doğal olarak bulunabilen, hem de endüstriyel faaliyetler sonucunda doğaya yayılan, bozunmaz ve yok edilemez elementlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda vücuda girmeleri halinde toksik olup, insan sağlığına ciddi zararlar verebilirler. Ağır metallerin canlılar üzerindeki etkileri; bulundukları ortamlarla doğrudan ilişkilidir. Örneğin topraktaki ağır metallerden etkilenen sebze, meyve ve tahıl ürünleri beslenme yoluyla insan ve hayvan doku ve sıvılarını ve böylece metabolizmalarını önemli ölçüde olumsuz etkilerler (Pamukoğlu., 2008).

Su kaynaklarını etkileyen çok çeşitli kirletici maddeler arasında, ağır metaller, nispeten düşük konsantrasyonlardaki toksisiteleri ve biyoakümülasyon eğilimi nedeniyle özellikle endişe vericidir. Bu metal iyonlarına maruz kalmanın sağlık üzerindeki

olumsuz etkileri, düşük seviyelerde bile, böbrek hasarı, kemik yapısının bozulması ve kırıklara sebep olması olarak sayılabilir. (Selvanantharajah vd, 2020).

Katı yüzeylerde, gazlar ya da çözünen maddelerin tutunmalarına adsorpsiyon denir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine dokunmakta olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır. (Noll vd., 1992) Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir. (Brunader., 1942) Adsorplayıcı madde genellikle katıdır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler, aktif kömürler, silikajeller, metal oksitleri, ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Bu araştırmada, ağır metallerin sulu ortamdan, kolon yöntemiyle giderilmesi ve tayini, metal iyonu derişimleri FAAS ile belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu metot, günlük yaşantımızda sıklıkla karşılaşılan ve sağlık açısından büyük zararları olan bazı metallerin doğal bir adsorban olan kitin ile giderilmesini sağlamaktır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan kitin, 40 °C'de etüvde 48 saat kurutulması ve sonrasında seramik havanda dövülerek toz haline getirildi. Toz haline getirilen biyo-adsorban sırasıyla saf su, etil alkol, aseton ve tekrar saf su ile yıkandıktan sonra 100 mesh'lik elek yardımıyla tanecik boyutları ayarlandı ve kullanıma hazırlandı.

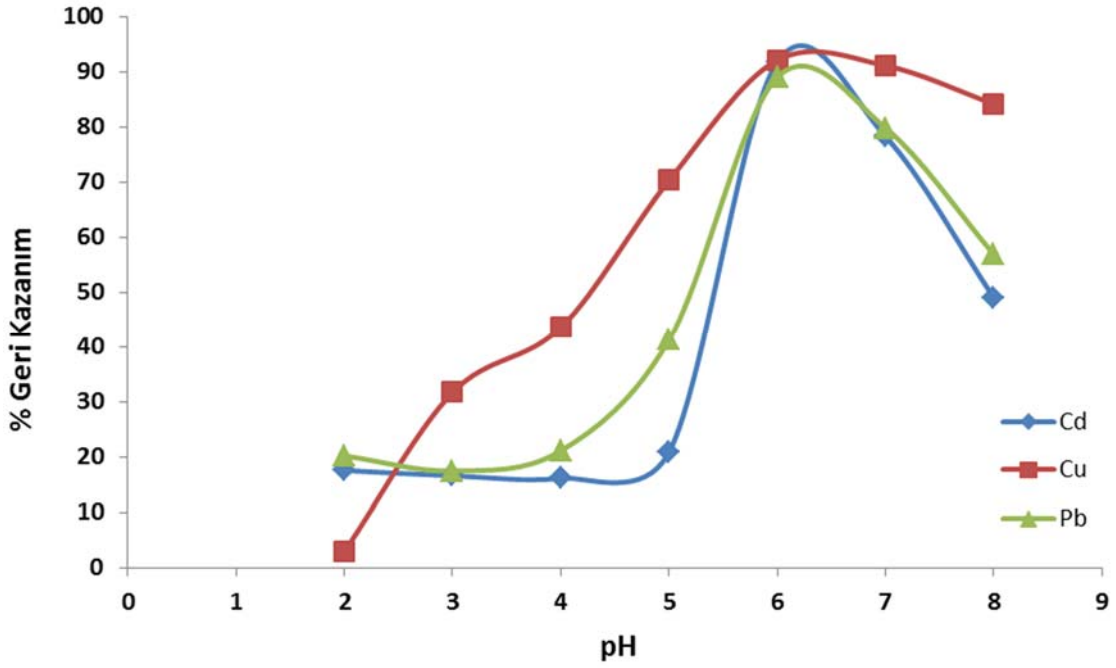
Deneylerde kullanılan Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları, ilgili metallerin nitrat tuzlarından 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanıp; bu çözeltilerden seyreltme işlemi yapılarak kullanıldı. Deneylerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup tekrar saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Kadmiyum ve kobalt iyonlarının ön deriştirilmesi ve giderilmesi amacıyla kullanılan katı faz ekstraksiyonu yönteminde 1 cm çapında, 15 cm uzunluğunda musluklu ve rezervuarlı mini kromatografik cam ayırma kolonları kullanılarak ayırma ve zenginleştirilme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kolon öncelikle katı faz olarak kullanılacak kitin ile doldurulmuş ve bu madde adsorban görevini üstlenerek model çözeltilerdeki metal iyonlarını (5 µg Pb^{2+}, Cu^{2+} 1 µg Cd^{2+}) adsorplamıştır. Adsorbanın hareket edip etkisini kaybetmemesi için kolon içerisinde alt bölüm cam pamuğu ile desteklenmiştir. Sulu ortamdan giderilmesi/ayrılması yapılan metal iyonlarını içeren 250 mL çözelti kolona boşaltılmış ve yerçekimi ivmesi ile musluk kontrollü olarak çözeltinin kolondan sabit bir akış hızı ile akması sağlanmıştır. Bu sırada hedef metal iyonları adsorban üzerinde adsorplanmış ve sulu kısım kolonun musluğundan aşağıya geçerek ayrılmıştır. Böylece adsorpsiyon işlemi bittikten sonra ise adsorban üzerinde tutunmuş, metal iyonları sulu ortamdan giderilmiştir. Yöntemin ön deriştirime aşamasında ise adsorban üzerinden 5 mL etanolde çözünmüş 1 M HNO_3 çözeltisi geçirilerek biyoadsorban üzerine tutunan metal iyonlarının bu çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Bu çözeltide bulunan Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} derişimleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya laboratuvarımızda bulunan Shimadzu A 7000 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yukarıda tarif edilen yöntem kullanılarak, her

optimizasyon basamağında tek değişken değiştirilerek yöntem, pH, madde miktarı, akış hızı, elüent çözeltisi ve yabancı iyonlar bakımından optimize edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Pb2+, Cu2+ ve Cd2+iyonlarının kitin üzerinde alıkonmasına çözelti pH'sının etkisi

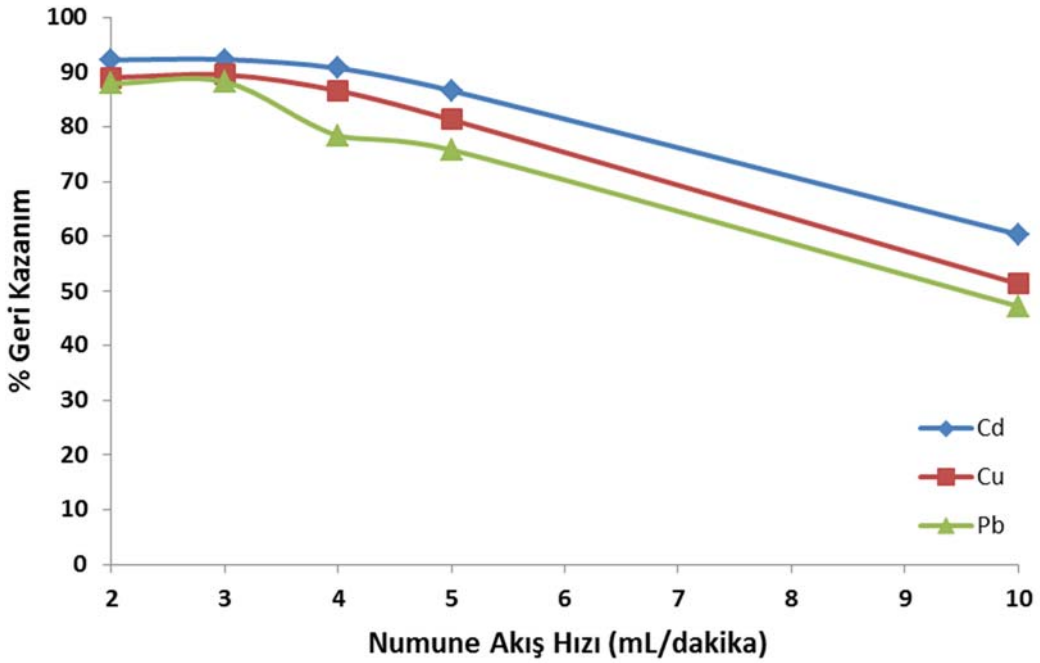
Kolonda Pb2+, Cu2+ ve Cd2+iyonlarının alıkonmasında kullanılan çözeltilerin pH'sının etkisini incelemek için farklı pH'larda kolonda tutunan metal iyonları etanolde 1 M HNO3 çözeltisi ile elüe edilmiştir. Metal çözeltilerinin başlangıç ve son derişimlerinden % geri kazanım değerleri hesaplanarak Şekil 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kitin ile yapılan önderiştirme işlemi sonunda pH 6 değerinde her iki metal iyonu için de kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir ve pH 6 optimum pH değeri olarak seçilmiştir. Sonraki deneyler pH 6'da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti pH'sının etkisi

3.2. Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının geri kazanımına örnek akış hızının etkisi

Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına numunelerin kolondan akış hızının etkisi incelenmiştir. 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL örnek çözeltisi kolonu terk edecek şekilde akmaya bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

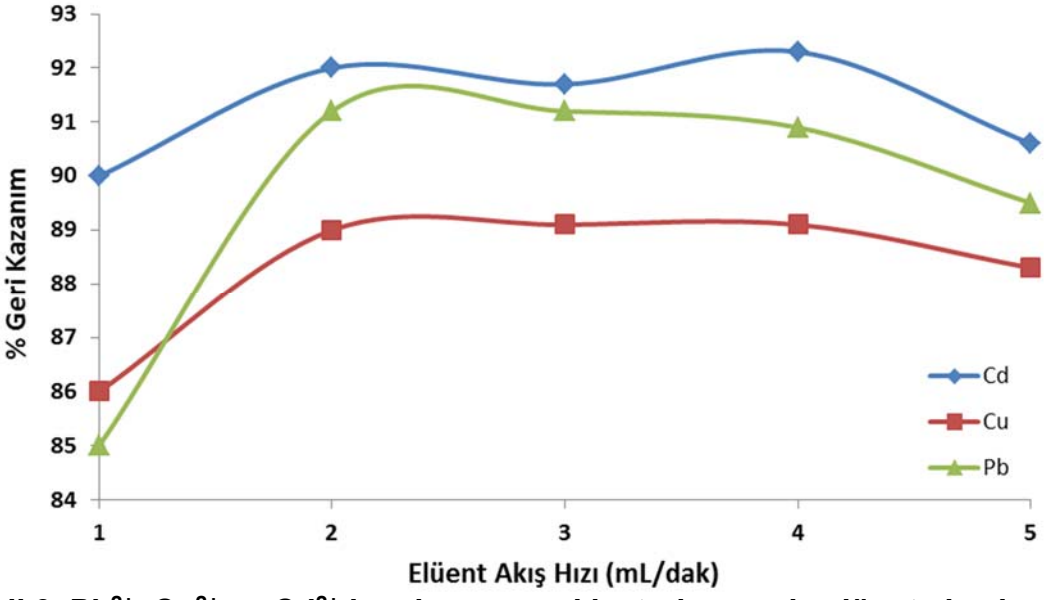


Şekil 2. Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti akış hızının etkisi

Çözeltinin kolondan akış hızının Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasına ve geri kazanımına etkisi incelendiğinde 3mL/dak akış hızına kadar tüm metal iyonlarının geri kazanım değerleri %90'ın üzerindedir.

3.3. Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ iyonlarının geri kazanımına elüent akış hızının etkisi

Pb2+, Cu2+ ve Cd^{2+} iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına numunelerin kolondan akış hızının etkisi incelenmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 5 mL dak^{-1} eluent (etanolde 1M HNO_3) akış hızlarında elüe edilen örneklerin % geri kazanım değerleri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında elüent akış hızının etkisi

Şekilde görüldüğü gibi 1 mL/dak elüent akış hızı hariç hemen hemen tüm akış hızlarında tüm metal iyonları %88 ile % 93 oranında geri kazanılmıştır. Geliştirilen metodun hızlı olması için 4 mL/dak elüent akış hızı en uygun değer olarak seçilmiş ve bundan sonraki tüm deneyler bu elüent akış hızında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi

Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına örnek hacminin etkisi incelenmiştir. 25, 50, 100 ve 250 mL'lik çözelti hacimlerindeki metal iyonları için metot uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 8. Model çözelti hacminin Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının geri kazanımına etkisi

Çözelti Hacmi (mL)	% Geri Kazanım		
	Cd	Cu	Pb
25	91,8	92,1	89,0
50	91,7	90,0	86,3
100	92,1	91,1	88,6
250	86,6	75,7	57,2

Tablo 1'de görüldüğü gibi, tüm iyonlar 100 mL örnek hacmine kadar kantiatif olarak geri kazanılmıştır.

3.5. Bozucu iyonların Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ iyonlarının geri kazanımına etkisi

Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ tayininde bozucu etkisi olabilecek bazı iyonların zenginleştirme işlemine olan etkisini değerlendirmek için, ağır, alkali, toprak alkali metallerden ve temel katyon ve anyonlardan oluşan model çözeltiler hazırlanarak metot uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Bozucu iyonların Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının geri kazanımına etkisi

İyon	Eklenen Tür	Analite Oranı	Cd	Cu	Pb
Cl^-	NaCl	10000	91,2±4	88,9±5	89,1±3
NO_2^-	$NaNO_2$	1000	90,1±2	91,1±1	92,3±4
NO_3^-	$NaNO_3$	10000	88,6±2	87,5±3	86,9±2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	10000	88,3±1	89,4±3	90,0±2
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	1000	90,0±2	91,9±2	88,6±1
Bi^{3+}	$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	100	89,7±1	87,6±2	89,6±2
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	1000	91,5±3	90,4±4	90,8±5

Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	1250	89,8±2	91,7±2	92,1±4
K^+	KNO_3	10000	86,3±2	84,8±3	90,6±2
Na^+	$NaNO_3$	10000	91,2±4	88,9±5	89,1±3

[a]Ortalama ± standart sapma

3.6. Gerçek örneklere analit ilavesiyle Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ tayini

Fabrika atık suyu ve doğal su örneklerinde bulunan Pb2+, Cu2+ ve Cd2+ iyonlarını tayin etmek için su numunelerinden 250 mL alınarak üzerlerine 5er mikrogram ağır metal çözeltilerinden ilave edilmiş ve optimize edilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Gerçek örneklerde bulunan Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının derişimi

Su numunesi	Eklenen Cu (µg)	Bulunan Cu (µg/L)	% Geri Kazanım
Fabrika Atık Suyu	-	1,8±0,3	-
	5,0	2,7±0.2	90±2

Su numunesi	Eklenen Cd (µg)	Bulunan Cd (µg/L)	% Geri Kazanım
Fabrika Atık Suyu	-	0,51±0,3	-
	1,0	0,68±0,2	92±1

Su numunesi	Eklenen Pb (µg)	Bulunan Pb (µg/L)	% Geri Kazanım
Fabrika Atık Suyu	-	2,90±0,3	-
	5,0	3,82±0,2	93±1

Tablo 3'te açık bir şeilde görüldüğü gibi geliştirilen yöntem kullanılarak fabrika atık sularında bulunan Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları başarılı bir şekilde uzaklaştırılmış ve ilgili metal iyonlarının ayrılması ve tayini gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar

Sulu ortamda bulunan Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının doğal bir biyo-adsorban olan kitin kullanılarak katı faz ekstraksiyonu metodu ile uzaklaştırılması ve tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ile metal iyonlarının tayinlerinde analit ilavesi yapılarak hem gerçek örneklerin içerdiği metal derişimlerinin hem de metodun tekrarlanabilirliği kanıtlanmıştır. Analiz sonuçları metodun yüksek derecede doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir bir şekilde çalıştığını ispatlamıştır. Tüm bu sonuçlar; geliştirilen metodun su numunelerinde bulunan Pb^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının rutin analiz metodu olarak kullanılabilir olduğunu ortaya koymaktadır.

*Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Derya ATASEVER'in Yüksek Lisans Tezinin bir bölümünden elde edilmiştir.

Kaynaklar

- Amendola G, Pelosi P, Dommarco R., (2011). Solid-phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in honey, J. Environ. Sci. Health. B. 46(1): 24-34.
- Brunader, S., (1942). The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1, Oxford University Press, LONDON.
- Illum, L., (1998). Chitosan and Its Use as Pharmaceutical Excipient, Pharm. Res.,15, 1326.
- Lonhienne, T., Mavromatis, K., Vorgias, C. E., Buchon, L., Gerday, C. ve Bouriotis, V. (2001). Cloning, sequences, and characterization of two chitinase genes from the antarctic Arthrobacter sp. strain TAD20: isolation and partial characterization of the enzymes, J Bacteriol, s. 183, 1773-1779.
- Mass, W.A., Mass, A.,Tighe, B., (1998). A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters. Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies", Polym. Int., 47, 89.
- Noll, K.E., Gounarıs, V. Hou, W.S., (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA.
- Pamukoğlu, M. Y., (2008). Toz Arıtma Çamuru Kullanılarak Biyosorpsiyonla Atıksulardan Ağır Metallerin Giderimi, Doktora Tezi, D.E.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Selvanantharajah, N. Iyngaran, P. and Abiman, P. (2020). Quantitative Studies of Cadmium Ion (Cd^{2+}) Adsorption on Oxidized Graphite Powder. Materials Today: Proceedings. 23, pp. 105–110.
- Vaaje-Kolstad, G., Horn, S. J., van Aalten, D. M. F., Synstad, B. ve Eijsink, V. G. H. (2005). The non-catalytic chitin-binding protein Cbp21 from Serratia marcescens is essential for chitin degradation, J Biol Chem, s. 31, 31, 28492-28497.
- Zhang M. and Haga A. (2000). Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (Bombyx mori) pupa exuvia, International Journal of Biological Macromolecules, s. 27, 99, 105.

Grafen Oksit, Manyetik Grafen Oksit ve Nikel Oksit/Grafen Oksit Kompozitlerinin Sentezlenmesi Ve Sulu Ortamda Bulunan Kadmiyum ve Kurşun İyonlarının Giderilmesine Uygulanması

Yavuz Sürme[*1], Mustafa Uçan[1], İbrahim Narin[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 51240, Niğde / TÜRKİYE
[2]Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Merkez Kampüs, Kayseri / TÜRKİYE
ysurme@ohu.edu.tr

Özet: Bu araştırmada, grafit, grafitten sentezlenen olan grafen oksit ve grafen oksitten elde edilen manyetik grafen oksit ve nikel oksit/grafen oksit kompozitleri kullanılarak sulu ortamda bulunan Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının giderilme şartları araştırılmıştır. Grafen oksit, manyetik grafen oksit ve nikel oksit/grafen oksit maddelerinin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) yöntemleriyle belirlenmiştir. Grafen oksit, manyetik grafen oksit ve nikel oksit/grafen oksit kompozit maddeleri ile sulu ortamda bulunan Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının giderilmesine, pH etkisi araştırılmıştır. Metallerin derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilerek belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Grafen Oksit, Manyetik Grafen Oksit, Ağır metal, FAAS.

1. Giriş

Çevre ve suların ağır metal kirliliği, insan sağlığına zararlı etkilerle sonuçlanır. Bu nedenle, sulu ortamdaki ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

Çevrenin korunabilmesi için, bu atık sularda bulunan zararlı metal iyonlarının, sular doğaya salınmadan önce giderilmesi gereklidir. Sularda bulunan zararlı metal iyonlarının ve organik kirleticilerin temizlenmesi sadece doğayı korumakla kalmaz aynı zamanda bu maddelerin besin zincirlerine karışmasını engelleyerek canlıların olumsuz etkilenmesini de engeller. Metal iyonlarının giderilmesi için uygulanan yaygın teknikler, birlikte çöktürme, indirgeme, membran filtrasyon, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Bu yöntemler arasında en çok araştırılanlardan birisi adsorpsiyondur. Bu amaçla aktif karbon, zeolit, birçok ticari reçine ve inorganik maddeler kullanılmış ancak bunların çoğu düşük etkinlik ve düşük adsorpsiyon kapasitesi ya da uzun sentez aşamaları içermektedir. Bu nedenle araştırmacılar son yıllarda, sularda bulunan zararlı kirleticileri hızlı ve etkin biçimde temizleyebilmek için yoğun araştırmalar içine girmişlerdir.

Adsorpsiyon yönteminin diğer metotlara göre bazı avantajları vardır. Bu yöntemde kirlilik oluşturan maddeler fiziksel kuvvetler yardımıyla bir adsorban yüzeyine tutunurlar. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi pH, kirlilik oluşturan maddelerin derişimi, adsorban ile temas süresi, parçacık boyutu ve adsorbanın kimyasal doğası gibi birden fazla parametreye bağlıdır (Dabrowski, 2001).

Grafen oksit, son yıllarda üzerinde araştırmaların yoğunlaştığı ve kimyasal yapısı nedeniyle birçok alanda kullanılabilme potansiyeli olan bir maddedir. Bu nedenle, grafen oksit ve türevlerinin, metal iyonlarının sulu ortamdan giderilebilmesi için araştırılması, aynı amaçla kullanılan maddelere alternatif olabilmesi için oldukça önemlidir (Pinto vd., 2013).

Grafen veya grafen temelli malzemeler, iki boyutlu tabaka yapıları, geniş yüzey alanları, yüzeylerinde var olan boşluklar ve yüzeylerini modifiye eden fonksiyonel gruplar sayesinde kirliliklerin sulardan giderilmesi için kullanılabilecek maddelerdir (Kemp vd., 2013).

Metal iyonlarının grafen oksit üzerine kimyasal adsorpsiyon ile bağlanabileceği yani metal iyonları ile grafen oksit yüzeyindeki oksijen içeren gruplar arasında güçlü bir bağ oluşabileceği ispatlanmıştır (Sitko vd., 2013).

Grafen oksit ve grafen oksit içeren maddelerin, metal iyonlarının sulu ortamdan giderilmesi amacıyla kullanılması konusu elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda oldukça ümit vericidir. Ayrıca, grafen oksitin kullanım alanı yalnızca metal iyonu içeren suların temizlenmesinde değil yine sulu ortamda bulunan başka zararlı bileşiklerin giderilmesi amacıyla da kullanılabilmektedir.

Literatürde grafen oksitin eser elementleri içeren çözelti içerisine dağıtılarak karıştırılması ve böylece adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi daha sonra da grafen oksitin bir membran filtre yardımıyla sulu ortamdan ayrılması yoluyla ağır metal giderimi yapılabildiği gösterilmiştir (Zawisza vd., 2013).

Bu araştırmada, grafit, grafen oksit ve manyetik grafen oksit adsorbanları kullanarak, ağır metallerin sulu ortamdan batch yöntemiyle giderilmesi ve tayini, metal iyonu derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenerek gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Grafen Oksit, Manyetik Grafen Oksit (Fe3O4/GO) ve Manyetik Olmayan Nikel Oksit/Grafen Oksit (NiO/GO) Sentezi

2.1.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Grafen oksit sentezi için 0,5 g toz halindeki grafit ve 0,5 g sodyum nitrat (NaNO3) tartılarak 25 mL derişik sülfürik asit (H2SO4) içeren 500 mL'lik bir beher içerisine koyuldu ve 1 saat süreyle manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Karışım buz banyosu içerisinde 30 dakika daha karıştırılarak soğutuldu ve üzerine 3 g potasyum permanganat ($KMnO_4$) eklendi. Ekleme işlemi yavaş yavaş ve ortam sıcaklığı 20 °C'yi geçirmeden yapıldı. Daha sonra karışım buz banyosundan çıkarıldı ve 12 saat boyunca su banyosunda 40 °C'de karıştırıldı. Bu işlemler sonucunda kahverengi-gri renge sahip bir süspansiyon elde edildi. Süspansiyon üzerine 75 mL distile su eklenerek karıştırma işlemine devam edildi. Oda sıcaklığına düşmesi beklenen karışımın üzerine 3 mL %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edilerek tepkime sonlandırıldı.

2.1.2. Manyetik Grafen Oksit (GO/Fe_3O_4) Sentezi

Manyetik grafen oksit sentezlemek için 0,8 g GO, 80 mL etilen glikol ($C_2H_6O_2$) içerisine eklenerek ultrasonik banyoda 3 saat karıştırıldı. Daha sonra üzerine 1,6 g $FeCl_3.6H_2O$ ve 3,2 g sodyum asetat (CH_3COONa) eklenip 30 dakika daha karıştırıldı. Elde edilen karışım bir balon içerisine alınarak 180 °C'de 8 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etanol ve distile su ile yıkandı. Elde edilen manyetik grafen oksit kompoziti bir mıknatıs yardımıyla ayrıldı.

2.1.3 Manyetik Olmayan Grafen Oksit/Nikel Oksit (GO/NiO) Sentezi

20 mL, 0,2 M nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2$) bir beher içerisine koyularak üzerine 1 M'lık üre ($CO(NH_2)_2$) çözeltisinden 18 mL damla damla ilave edildi. Karışım 90 °C'de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan süspansiyon etanol ve distile su ile yıkandı. Katı ürün 110 °C'de 10 saat kurutuldu ve 300 °C'de 3 saat yakıldı. Böylece nikel oksit elde edildi. 1 g NiO ve 1 g GO 50 mL distile su içeren balon içerisine koyuldu ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Üzerine %80'lik hidrazin (N_2H_4) çözeltisinden 1 mL eklenerek 80 °C de 12 saat karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen ürün santrifüjlenerek ayrıldı, distile su ve etanol ile birkaç defa yıkanıp 90 °C'de 10 saat kurutuldu. Böylece manyetik olmayan NiO/GO kompozit maddesi sentezlendi.

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan kitin, 40 °C'de etüvde 48 saat kurutulması ve sonrasında seramik havanda dövülerek toz haline getirildi. Toz haline getirilen biyo-adsorban sırasıyla saf su, etil alkol, aseton ve tekrar saf su ile yıkandıktan sonra 100 mesh'lik elek yardımıyla tanecik boyutları ayarlandı ve kullanıma hazırlandı.

2.2 Grafit, GO, GO/Fe_3O_4 ve GO/NiO Kullanarak Cr(III), Cr(VI), Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Sulu Ortamdan Giderilmesi

Sentezlenen grafen oksit ve kompozitlerinin, sulu ortamda bulunan Cr(III) [$Cr(NO_3)_3.3H_2O$], Cr(VI) [$K_2Cr_2O_7$], Cd(II) [$Cd(NO_3)_2.6H_2O$] ve Pb(II) [$Pb(NO_3)_2$] iyonlarını gidermek amacıyla her bir metal katyonu için model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla, 25 mL'lik balon jojelerin içine metal iyonu derişimleri 0,4 µg/mL ile 4 µg/mL aralığında olan stok çözeltilerden 20 mL eklenerek üzerine 5 mL 0,25 M iyonik şiddete sahip tampon çözelti ilave edilmiş ve 25 mL'lik model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler içerisinde analitik terazi ile tartılmış 0,05 g-0,1 g aralığında adsorban (Grafit, GO, GO/Fe_3O_4 ve GO/NiO) bulunan 250 mL'lik beherlere aktarılarak ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılarak 1 saat boyunca dengeye gelmesi beklenmiştir. Daha sonra manyetik grafen oksit bir mıknatıs yardımıyla, manyetik olmayan diğer adsorbanlar ise süzgeç kâğıdı ile çözeltilerden ayrılmıştır. Çözeltilerde kalan metal iyonlarının derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilerek aşağıdaki eşitlik uyarınca çözeltiden uzaklaştırılan metal iyonlarının yüzdesi hesaplanmıştır.

$$E(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} x100 \qquad (1)$$

Burada c_0 ve c_t sırasıyla sulu ortamda başlangıçta ve t anında belirlenen metal iyonu derişimi E (%) ise kullanılan adsorbanın adsorpsiyon etkinliğidir.

3. Bulgular

3.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasonu

Grafen oksit maddesinin sentezi tamamlanmadan önceki ve sentezi tamamlandıktan sonra çözelti içerisindeki renkleri Şekil 1a ve Şekil 1b ile gösterilmiştir.



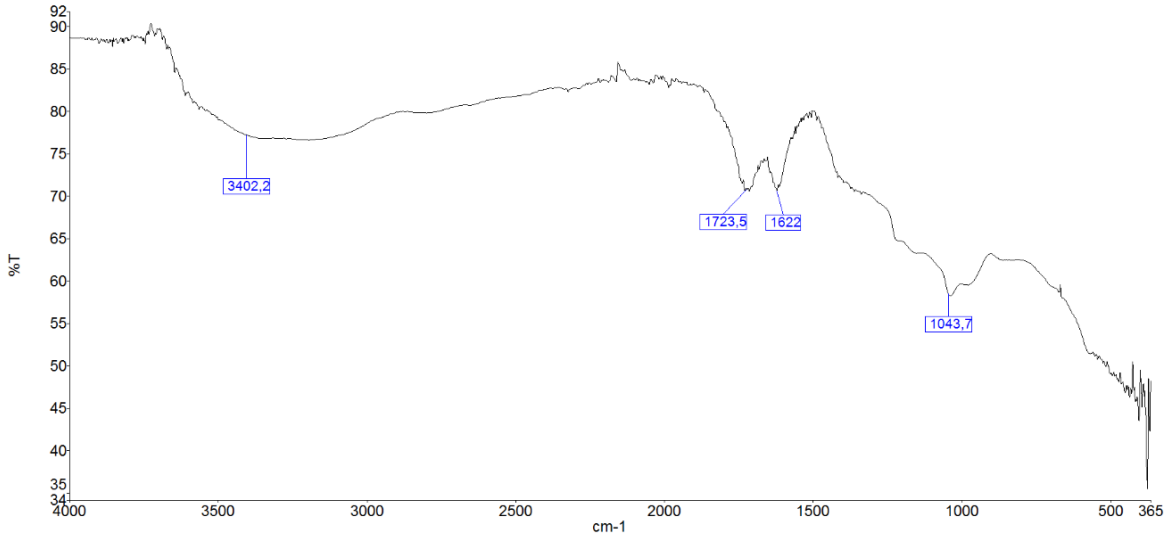
Şekil 1. Grafen oksit sentezinde tepkime sonlandırılmadan önce (a) ve sonra (b) grafen oksit içeren çözelti

Şekil 1'de açık bir biçimde görüldüğü gibi ortama %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edildiğinde tepkime sonlanmış ve sarı renkli grafen oksit ortamda oluşmuştur.
Her ne kadar literatürde oluşan grafen oksit maddesinin süzme işlemi ile ayrılması öngörülse de yaptığımız denemelerde bu ayırmanın santrifüjleme işlemi ile daha hızlı ve çabuk olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 2'de grafen oksitin tepkime ortamından ayrılıp yıkandıktan sonraki fiziksel hali gösterilmiştir.



Şekil 2. Santrifüjlenip yıkandıktan sonra elde edilen grafen oksit maddesi

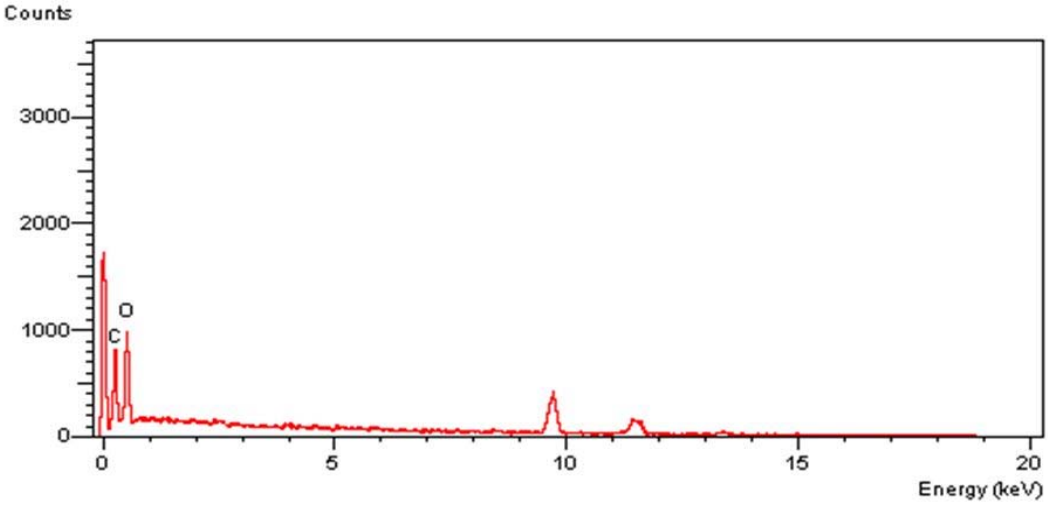
Sentez işlemleri sonunda elde edilen maddenin fiziki görüntüsü sentez basamaklarının doğru olarak gerçekleştirildiğinin bir ön bilgisi olarak öne sürülebilir. Ancak kesin bir sonuca varılabilmesi için sentezlenip kurutulan grafen oksit maddesinin karakterizasyonu için FTIR spektrumu çekilmiş, ayrıca taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi ölçümleriyle grafen oksit yapısı aydınlatılmıştır. Şekil 3'te sentezlenen GO maddesine ait FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 3. Sentezlenen grafen oksit maddesine ait FTIR spektrumu

Grafen oksit maddesine ait FTIR spektrumu incelendiğinde dört adet belirgin pik gözlemlenmektedir. Bunlardan 3402 cm^{-1} görülen yayvan pikin O-H titreşimine, 1723 cm^{-1}'de görülen pikin yapıda bulunan C=O titreşimlerine, 1622 cm^{-1}'de görülen pikin C-C gerilmesine, 1043 cm^{-1}'de görülen pikin C-O gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir. Şekil 5'te verilen grafen oksit'e ait FTIR spektrumu ve değerler literatürde bulunan değerler ile de uyumludur (Choi vd., 2010).

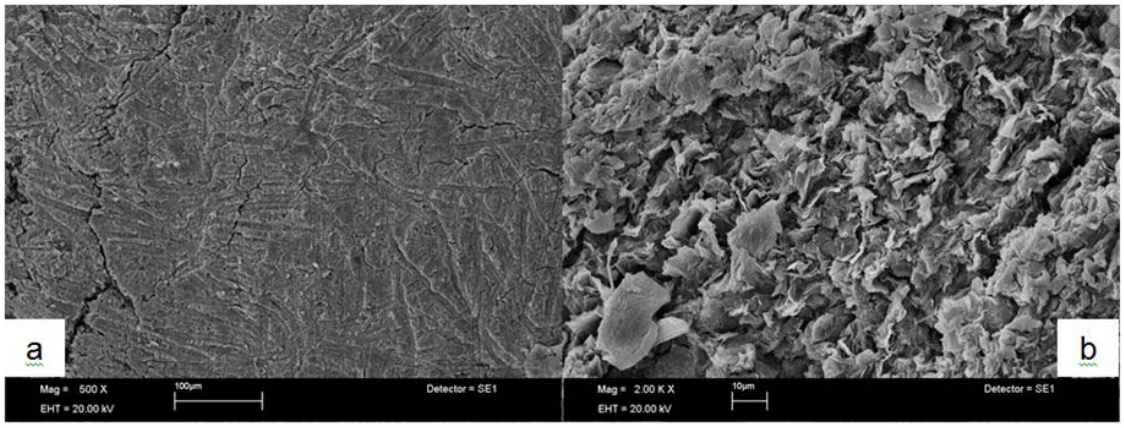
Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu, grafen oksit maddesine ait belirgin pikler gösterse de daha derinlemesine bir analiz edebilmek için enerji dağılım X-ışını spektroskopisi tekniği ile ölçümler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Sentezlenen grafen oksit maddesine ait EDX spektrumu

Şekil 4'te verilen EDX spektrumuna göre sentezlenen maddenin karbon ve oksijen içerdiği açıkça görülmektedir. İşaretlenmeyen pikler ise ölçüm sırasında örneğin kaplandığı altın metaline aittir.

Sentezlenen grafen oksit maddesinin yüzey yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu ile yüzey mikrografları çekilmiştir. Elde edilen mikrograflar Şekil 5'te verilmiştir.

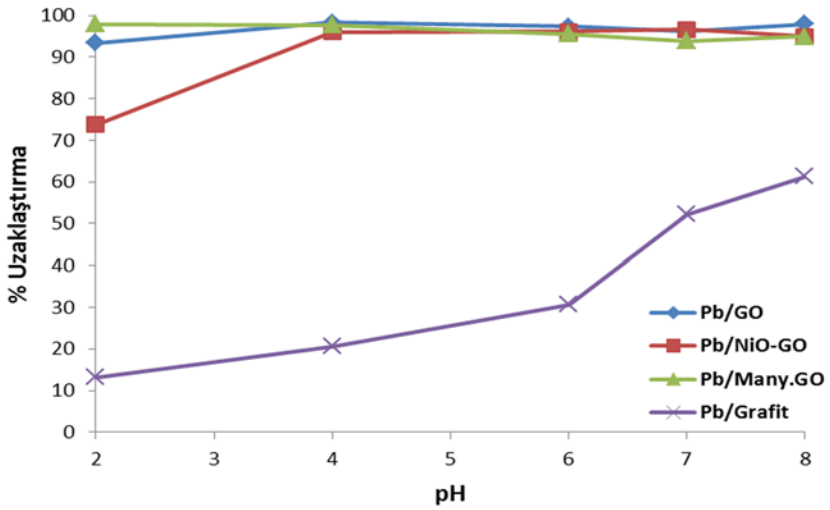


Şekil 5. Sentezlenen grafen oksit maddesine ait SEM mikrografları (a=500x, b= 2000x büyütme)

Şekil 5a'da verilen SEM görüntüsünde grafen oksit yüzeyinin yapısı düz görünmektedir ancak Şekil 5b'de büyütme oranı arttırıldığında aslında yüzeyin oldukça pürüzlü olduğu net bir biçimde görülmektedir. Yüzeyin bu pürüzlü yapısının, hedeflenen metal iyonlarının adsorpsiyonu için uygun olduğu gözlemlenmiştir.

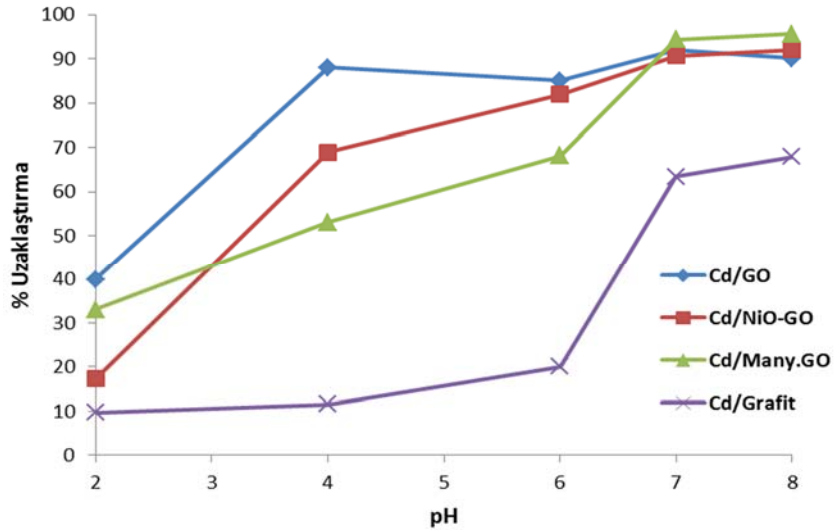
3.2. Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırmasına ortam pH'sının Etkisi:

Farlı pH'lardaki Pb (II) ve Cd (II) iyonlarını içeren ayrı ayrı model çözeltiler içerisine 0,10'ar g Grafit, GO, GO/Fe_3O_4 ve GO/NiO eklenmiştir. Kontrol grubu olarak adsorban içermeyen çözeltiler hazırlanmış ve başlangıç absorbansları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. 60 dakika karıştırma sonunda adsorbanların farklı pH'larda uzaklaştırdığı Pb (II) ve Cd (II) iyonlarının miktarını belirleyebilmek için adsorbanlar süzülerek ve mıknatıs yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmış ve çözeltilerin absorbans değerleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülerek belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Pb (II) iyonlarının farklı pH'larda sentezlenen bileşikler tarafından sulu ortamdan uzaklaştırılmalarının karşılaştırmalı olarak gösterimi

Şekil 6 ve 7'de verilen sonuçlar açıkça göstermektedir ki; sentezlenen bütün bileşikler, çözelti pH'sı 7 olduğunda kurşun ve kadmiyum iyonlarını bulundukları ortamlardan kantitatif olarak uzaklaştırabilmiştir.



Şekil 7. Cd (II) iyonlarının farklı pH'larda sentezlenen bileşikler tarafından sulu ortamdan uzaklaştırılmalarının karşılaştırmalı olarak gösterimi

4. Sonuçlar

Çalışmada, grafitten yola çıkarak grafen oksit, manyetik grafen oksit ve nikel oksit/grafen oksit kompozit maddeleri sentezlenmiştir. Grafen oksit yüzeyinde, epoksi, hidroksil ve karboksil grupları şeklinde bulunan ve elektron çifti içeren oksijenlerin bulunduğu bu fonksiyonel grupların, metal iyonlarına etkin şekilde bağlanabilme olasılığı ile sulu ortamda bulunan Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının giderilme şartları araştırılmış, ayrıca grafen oksitten yola çıkılarak elde edilen manyetik grafen oksit ve nikel oksit/grafen oksit kompozitlerinin yine aynı iyonların giderilmesine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda sentezlenen maddelerin, model

çözeltilerde bulunan Cd (II) ve Pb (II) iyonlarını %90 üzerinde uzaklaştırılabildiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen maddelerin, tüm deneylerde, çıkış maddesi olan grafitten daha yüksek uzaklaştırma etkinliği gösterdiği belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, **TÜBİTAK** tarafından **114Z561** numaralı TÜBİTAK Projesi ile desteklenmiştir. Araştırmacılar, desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür etmektedir.

Kaynaklar

- Choi, E. Y., Han, T.H., Hong, J., Kim, J.E., Lee, S.H., Kim, H. W., Kim, S.A. 2010. "Noncolvalent Functionalization of Graphene with End-Functional Polymers", Journal of Materials Chemistry, 20, 1907–1912.
- Dabrowski, A. 2001. "Adsorption From Theory To Practice", Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224.
- Dinda, D., Gupta, A., Saha S.K. 2013. "Removal Of Toxic Cr(VI) By Uv-Active Functionalized Graphene Oxide For Water Purification", Journal of Materials Chemistry A, 1, 11221-8.
- Kemp, K.C., Seema, H., Saleh, M., Le, N.H., Mahesh, K., Chandra, V., Kim K.S. 2013. "Environmental Applications Using Graphene Composites: Water Remediation And Gas Adsorption", Nanoscale, 5, 3149-71.
- Pinto, A.M., Goncalves, I.C., Magalhães F.D. 2013. "Graphene-based Materials Biocompatibility: A Review", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 111, 188–202.
- Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., Wrzalik R. 2013. "Adsorption Of Divalent Metal Ions From Aqueous Solutions Using Graphene Oxide", Dalton Transactions, 42, 5682-9.
- Zawisza, B., Sitko, R., Malicka, E., Talik E. 2013. "Graphene Oxide As A Solid Sorbent For The Preconcentration Of Cobalt, Nickel, Copper, Zinc And Lead Prior To Determination By Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry", Analytical Methods, 5, 6425-30.

Prediction of the Formation of Chlorine-Containing Substances during the Destruction of Sovol in a Gas-Liquid Medium with the Participation of Metal Oxides

Z.K. Maimekov[1], D.A. Sambaeva[2], T.Z. Maimekov[3], J.B Izakov[1]
[1]Department of Environmental Engineering, Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyz Republic
[2]Kyrgyz State University of Geology, Mining, and Natural Resources Development Named after academician U. Asanaliev, Bishkek, Kyrgyz Republic
[3]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia
zarlyk.maymekov@manas.edu.kg

Abstract: In order to neutralize waste organic oils in electrical equipment, the conversion of toxic sovol in a gas-liquid medium with the participation of metal oxides (barium, aluminum, calcium and magnesium) in a wide range of temperature was carried out. It was noted that during the decomposition of sovol in a water-oxygen medium, condensed phases and various low-molecular-weight chlorine-containing components and particles, such as Cl, Cl2, ClO, ClO2, Cl2O, HCl, HOCl, CCl, ClCO, Cl2CO, CHCl, CH2Cl, CH3Cl, HClCO are formed. The temperature regimes of transformation of the components, condensed phases, active particles were determined, and the thermodynamic parameters of the conversion process were calculated. High-temperature destruction of sovol in a gas-liquid medium with the participation of metal oxides showed the possibility of detoxification of high-molecular toxic organic chlorine-containing compounds by converting them to more stable salt form in the form of metal chlorides. It was noted that under subcritical conditions, due to a significant increase in the solubility of organic substances in water and, consequently, the availability of water for carrying out a chemical reaction, as well as an increase in the reaction rate with increasing temperature (up to 3000K), it became possible to carry out effective hydrolytic decomposition of sovol. In the process of dechlorination, non-volatile metal (Ba, Al, Mg, Ca) oxides were used, capable of forming thermally stable low molecular weight chlorides. In this case, calcium oxides and hydroxides, which are available reagents, were the most acceptable.
Keywords: Chlorine, Oxide, Oxygen, Sovol, Water

1. Introduction

In the electrical industry, high molecular weight organic oils, in particular polychlorinated biphenyls (PCBs), are widely used as a cooling and insulating liquid, for example, in transformers and power capacitors. Polychlorinated biphenyls are persistent organic pollutants (POPs) that decompose in the environment for decades.The main danger of POPs is the processes of their accumulation in the organisms of the animal world, and, moreover, migrating with water, air and microorganisms (Djumaev, 2011; Zanaveskin, 1998).

A systematic study of the formation and behavior of harmful organic compounds and the formation of gas emissions during the disposal of PCBs and technical mixtures based on them was carried out in (Kulikova, 2010; Mayorova, 2010; Djavanshirova, 2017; Kuharchik, 2003; Maimekov, 2012).

It is noted that PCBs were not produced in the Kyrgyz Republic, so they could come as a part of imported electrical equipment, transformer oils, paints and varnishes and various lubricants (Djumaev, 2011).

The purpose of this work is to study the process of conversion of waste organic oils and their neutralization based on metal oxides. The following research objectives were determined: destruction of sovol in a gas-liquid medium (H2O-O2) and neutralization of toxic decomposition products based on calcium oxide..

2. Materials and Methods

Waste oil from an old transformer was taken as an object of research, in particular sovol (%): (C12H7Cl3 -1.9) - (C12H6Cl4 -15) - (C12H5Cl5 -53) - (C12H4Cl6 -26) - (C12H3Cl7 -41), and metal oxides (%): (MgO -25) - (BaO -25) - (CaO -25) - (Al2O3 - 25). The conversion was carried out in an oxygen-water medium. In the physicochemical modeling of the system at the maximum entropy (Trusov, 1995; Sinyarev, 1982), the elemental compositions of the initial mixture (mol/kg) were taken into account: C - 9.106, H – 31.482, Cl – 3.861, Ba – 0.408, O – 34.414, Ca – 1.114, Mg – 1.551, Al – 1.226; the parameters of the calculated experiment were T = 298-3000 K, P = 0.1 MPa

The physicochemical and thermodynamic parameters of the system were determined (entropy - S, enthalpy - I, internal energy - U, heat capacity - Cp, dynamic viscosity - Mu, thermal conductivity - Lt, Prandtl number - Pr, mass fraction of condensed phases - z). The temperature range varied over a wide range (K): 298, 798, 1298, 1798, 2298, 2798 and 2998. The equilibrium concentrations (mol/kg) of magnesium, barium, aluminum and calcium-containing components, condensed phases and active particles in the gas phase were calculated.

3. Findings

The results showed that the destruction of sovol in a gas-liquid medium (H2O-O2) with the participation of metal oxides (Ba, Al, Ca, Mg) proceeded with a change in the thermodynamic characteristics of the studied system. Table 1 shows the data at T = 1798 K, where the values of enthalpy (I), internal energy (U) are negative, and thereby confirms the process of destruction of sovol in a gas-liquid medium with a thermal effect (S = 8.019 kJ/(kg·K), Cp = 1.561 kJ/(kg·K).

Table 1. Equilibrium parameters at T = 1798 K

P=0.1MPa	**z=0.161**	**C_p=1.561 kJ/(kg K)**	**S=8.019 kJ/(kg K)**
T=1798 K	Lt=0.161 Wt/(m·K)	U=-7740.64 kJ/kg	Pr=0.612
I=-7406.6 kJ/kg	Mu=0.00006 Pa·s	-	-

The destruction of sovol in a gas-liquid medium (H_2O-O_2) with the participation of metal oxides (Ba, Al, Ca, Mg) proceeded with the formation of components, condensed phases and particles containing hydrogen, oxygen, magnesium, calcium, aluminum, barium and chlorine (fig. 1). At a temperature of T = 298 K, the following condensed phases (mol/kg): $C_{(c)}$ – 0.881, $AlO_3H_{3(c)}$ – 1.226, $MgCl_{2(c)}$ – 0.175, $MgCO_{3(c)}$ – 1.375, $CaCl_{2(c)}$ – 1.114, $BaCl_{2(c)}$ – 0.407 were formed. Chlorine from an organic molecule of

sovol passed into the form $CaCl_{2(c)}$ – 1.114 mol/kg, $BaCl_{2\ (c)}$ – 0.4076 mol/kg, and HCl - 0.465 mol/kg. There was a vapor phase in the system, therefore, the diffusion-viscous property changed, characterized by the Prandtl number Pr = 0.681, and the mass fraction of the condensed phase was z = 0.447. With an increase in the temperature of the interaction process of the mixture from 298 K to 798 K, the equilibrium concentrations of mainly hydrogen chloride changed, and the concentrations of other components changed insignificantly (mol/kg): $CaCl_{2(c)}$ – 1.114, $BaCl_{2(c)}$ – 0.407. New compounds such as $MgO_{(c)}$ – 0.937 mol/kg and $MgAl_2O_{4(c)}$ – 0.612 mol/kg appeared in the products.

At a temperature of 1298 K, low molecular weight chlorine-containing components, condensed phases and active particles (mol/kg) increase: HCl – 0.816, HOCl – $0.21\cdot10^{-9}$, ClCO – $0.11\cdot10^{-10}$, CH_3Cl – $0.35\cdot10^{-11}$, HClCO – $0.22\cdot10^{-9}$, $AlCl_3$ – $0.17\cdot10^{-9}$, AlO_2H_2Cl – $0.89\cdot10^{-10}$, $AlOHCl_2$ – $0.36\cdot10^{-9}$, MgCl – $0.24\cdot10^{-9}$, $MgCl_2$ – $0.42\cdot10^{-4}$, MgOHCl – $0.22\cdot10^{-5}$, CaCl – $0.15\cdot10^{-9}$, $CaCl_{2(c)}$ – 1.112, $CaCl_2$ – 0.001, CaOHCl – $0.68\cdot10^{-4}$, BaCl – $0.11\cdot10^{-9}$, $BaCl_{2(c)}$ – 0.407, $BaCl_2$ – $0.39\cdot10^{-3}$, BaOHCl – $0.33\cdot10^{-4}$, Cl^- – 0.20 10^{-10}, $BaCl^+$ – $0.78\cdot10^{-11}$.
Here, the transition of organochlorine compounds to the salt form $CaCl_{2(c)}$ and HCl turned out to be preferable.

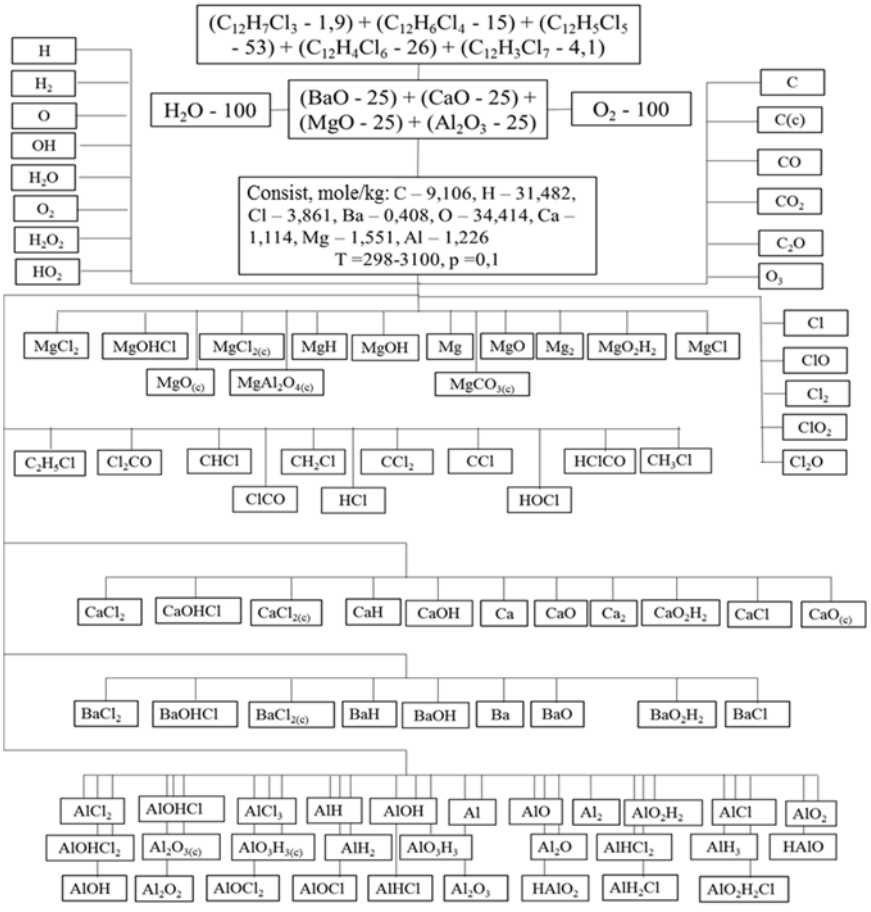


Figure 1. Destruction of a sovol in a water-oxygen medium with the participation of metal oxides and a scheme for the formation and distribution of components, condensed phases and particles containing hydrogen, oxygen, magnesium, calcium, aluminum, barium and chlorine.

During the conversion of sovol in the following medium: metal oxides-water-oxygen, a chlorine-containing compound such as hydrogen chloride is formed: 0.465 mol/kg at T = 298K; 0.816 mol/kg at T = 798K; 0.816 mol/kg at T = 1298K; 2.24 mol/kg at T = 1798K; 1.60 mol/kg at T = 2298K; 1.36 mol/kg at T = 2798K; 1.40 mol/kg at T = 2998K, which is important when organizing the process of neutralizing toxic sovol based on metal oxides.

In the temperature range from 2298 to 2998 K, the amount of chlorine-containing low-molecular components, condensed phases and particles increases (mol/kg): Cl – 0.602, Cl_2 – 0.12 10^{-3}, ClO – 0.001, ClO_2 – 0.43 10^{-7}, Cl_2O – 0.15 10^{-8}, HCl – 1.40, HOCl – 0.20 10^{-3}, CCl – 0.14 10^{-9}, ClCO – 0.14 10^{-5}, Cl_2CO – 0.20 10^{-9}, CHCl – 0.41 10^{-11}, CH_2Cl – 0.16 10^{-11}, HClCO – 0.12 10^{-7}, AlCl – 0.002, $AlCl_2$ – 0.15 10^{-3}, $AlCl_3$ – 0.29 10^{-5}, AlOCl – 0.001, $AlOCl_2$ – 0.79 10^{-5}, AlHCl - 0.15 10^{-5}, AlH_2Cl – 0.26 10^{-9}, $AlHCl_2$ – 0.63 10^{-7}, AlOHCl – 0.62 10^{-3}, AlO_2H_2Cl – 0.33 10^{-4}, $AlOHCl_2$ – 0.30 10^{-4}, MgCl – 0.061, $MgCl_2$ – 0.043, MgOHCl – 0.083, CaCl – 0.043, $CaCl_2$ – 0.31, CaOHCl – 0.60, BaCl – 0.007, $BaCl_2$ – 0.068, BaOHCl – 0.179, Cl^- - 0.003, $CaCl^+$ – 0.39 10^{-4}, $BaCl^+$ – 0.42 10^{-3}.

The data obtained show that aluminum and chlorine containing particles, such as AlCl, $AlCl_2$ $AlCl_3$, AlOCl, $AlOCl_2$, AlHCl, AlH_2Cl, $AlHCl_2$, AlOHCl, AlO_2H_2Cl, $AlOHCl_2$ are many, but their concentrations are insignificant. Here prevails (mol/kg): CaCl – 0.043, $CaCl_2$ – 0.319, CaOHCl – 0.605 and HCl – 1.401 mol / kg. At a temperature of 2998 K, the formation of ozone is observed: O_3 - 0.30 10^{-8} mol/kg.
Physicochemical modeling of a complex mixture of sovol with the participation of metal oxides in a gas-liquid medium showed a wide range of concentration distribution of chlorine-containing compounds: Cl, Cl_2, ClO, ClO_2, Cl_2O, HCl, HOCl, CCl, ClCO, Cl_2CO, CHCl, CH_2Cl, HClCO, AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, AlOCl , $AlOCl_2$, AlHCl, AlH_2Cl, $AlHCl_2$, AlOHCl, AlO_2H_2Cl, $AlOHCl_2$, MgCl , $MgCl_2$, MgOHCl, CaCl, $CaCl_2$, CaOHCl, BaCl, $BaCl_2$, BaOHCl, Cl^-, $CaCl^+$, $BaCl^+$ (figure 1).

The concentration distribution of components, condensed phases and particles was shown during the conversion of sovol in the medium: metal oxides - water - oxygen, the main product is carbon dioxide (3-10 mol/kg) formed during the complete oxidation of sovol. Along with this, hydrogen chloride is formed in significant quantities (2.5 mol/kg, at 1600 K); compounds of magnesium, aluminum, calcium, barium are below 2 mol/kg. The concentration of water vapor varies within 10^{-11} mol/kg in all ranges of temperature. Carbon monoxide begins to form at 600-700K, and its concentration monotonically increases to 2 mol/kg at 2400K. A change in the content of condensed magnesium carbonate is observed, where the maximum amount (1.5 mol/kg) at 400 K, then the concentration of $MgCO_3$ sharply decreases to zero with an insignificant increase in temperature. The change in the concentration of condensed carbon $C_{(c)}$ and methane (CH_4) has a similar character.

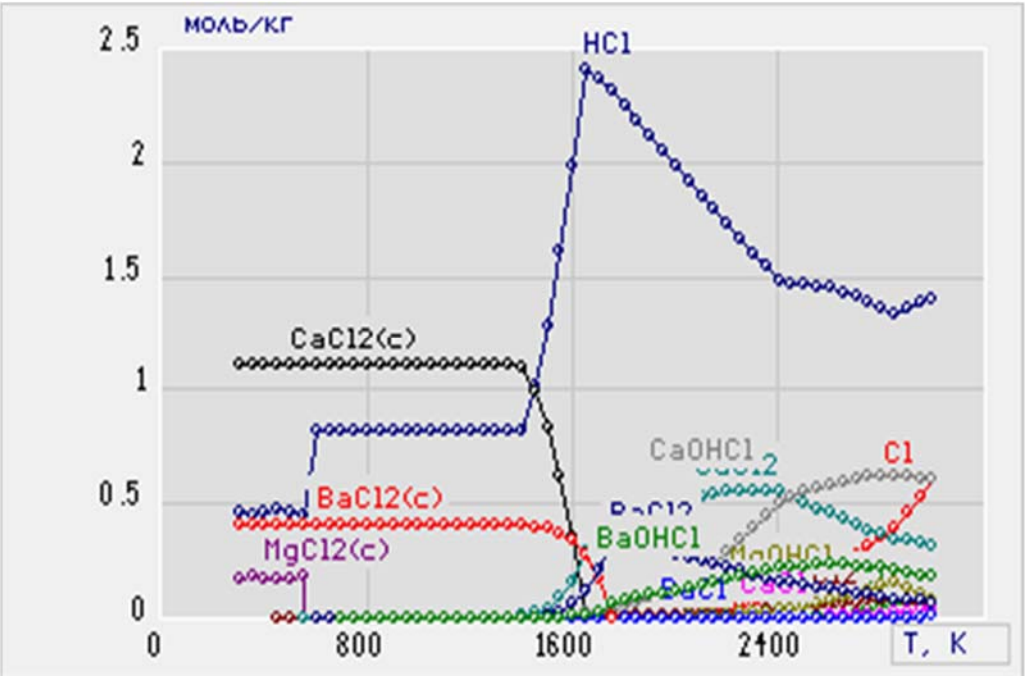


Figure 2 - Conversion of sovol in the medium: metal oxides (BaO-CaO-MgO-Al2O3) -water-oxygen and the distribution of chlorine-containing components, condensed phases and particles in the gas phase depending on temperature

4. Results

The concentration distribution of chlorine-containing components, condensed phases and particles shown in Fig. 2 showed that during the conversion of sovol in the medium: metal oxides - water - oxygen, hydrogen chloride is formed in significant amounts. Where its concentration changes stepwise: straight at low temperatures (up to 500K) within 0.5 mol/kg. Then a sharp increase with further stabilization (0.8 mol/kg in the range of 800-100 K). Then a sharp increase to 2.4 mol/kg at 1650 K and a decrease to 1.5 mol / kg at 2400 K, followed by a gradual decrease in concentration up to 1.3 mol/kg at 2800 K.

The concentration of condensed calcium chloride is 1.2 mol/kg within the temperature range from 300 to 1400 K, then decreases to zero at 1650 K. Barium chloride with a content of 0.4 mol/kg behaves similarly. Other chlorine-containing components such as $MgCl_{2(c)}$, CaOHCl, BaOHCl, MgOHCl, CaCl, Cl, BaCl, $BaCl_2$ are insignificant and their concentrations vary from 0.1 to 0.6 mol/kg (Fig. 2). Conversion of sovol in the medium: metal oxides - water-oxygen and the distribution of hydrogen-containing components sych as H_2O, HCl, H_2, CH_4, CaOHCl, BaOHCl, MgOHCl, $Ca(OH)_2$, condensed phases Al $(OH)_{3(c)}$ and particles (H, OH) in the gas phase takes place within the temperature range from 300 to 1300K.

Thus, in the process of conversion, toxic chlorine from aromatic sovol molecules transforms into a salt form: $CaCl_{2(c)}$, $CaCl_2$, AlCl, $BaCl_{2(c)}$, $BaCl_2$, BaCl, $MgCl_2$. In this case, hydrogen chloride mol/kg) is formed in significant quantities: 0.46501, T = 298K; 0.81655, T = 798K; 0.81656, T = 1298K; 2.249, T = 1798K; 1.6046, T = 2298K; 1.3612, T = 2798K; 1.4018, T = 2998K, which indicates the effective neutralization of the original sovol in a water-oxygen environment. It should be noted that under subcritical conditions, due to a significant increase in the solubility of organic substances in water,

and, consequently, the availability of water for carrying out a chemical reaction, as well as an increase in the reaction rate with increasing temperature, it became possible to carry out effective hydrolytic decomposition of sovol. In the dechlorination processes, non-volatile metal oxides (Ba, Al, Mg, Ca), capable of forming thermally stable low molecular weight chlorides, were used. Here, the most acceptable were calcium oxide and hydroxide.

Reference

- Djavanshirova, A. A., Iskenderova, Z. I., Abdyllaev, E. T. and Gurbanov, M. A. (2017). Features of the kinetics of radiation-chemical dechlorination of PCB oil ("Sovtol-10") in the presence of organic solvents. (Osobennosti kinetiki radiatsionno-khimicheskogo dekhlorirovaniya PKHB masla («Sovtol-10») v prisutstvii organicheskikh rastvoriteley). Fundamental research, 4 (2), pp. 242-246.
- Djumaev, I. A., Pechenuk, O. I. and Ilyazov, M. K. (2011). Management of Polychlorinated Biphenyls in the Kyrgyz Republic. (Upravleniye polikhlorirovannymi difenilami v Kyrgyzskoy Respublike). Collection of articles, Bishkek, p. 256.
- Kukharchik, T. I., Kakareka, S. V. and Tsytik, P. V. (2003). Polychlorinated biphenyls in electrical equipment. (Polikhlorirovannyye bifenily v elektrooborudovanii). Minsk: RUE "Minsktip project", p. 28.
- Kulikova, T.V., Mayorova, A. V., Il'inyh, N. I. and Bykov, V. A. (2008). Formation of chlorine-containing components during high-temperature heating of polychlorinated biphenyls. (Obrazovaniye khlorsoderzhashchikh komponentov pri vysokotemperaturnom nagreve polikhlorirovannykh bifenilov). Industrial journal "Conversion", 74–75. pp. 45–46.
- Kulikova, T.V., Mayorova, A. V., Il'inyh, N. I. and Shunyaev, K. Yu. (2008). Investigation of the behavior of polychlorinated biphenyls during high-temperature heating in an inert air environment. (Issledovaniye povedeniya polikhlorirovannykh bifenilov pri vysokotemperaturnom nagreve v inertnoy vozdushnoy sredakh). In: Materials of the V International Conference "Cooperation to Solve the Waste Problem", pp.76-77.
- Kulikova, T.V., Mayorova, A. V., Ilyinyh, N. I., Shunyaev, K. Yu., and Leontyev, L. I. (2009). Calculation of the composition of the gas phase during high-temperature heating of biphenyls in inert and air media. (Raschet sostava gazovoy fazy pri vysokotemperaturnom nagreve bifenilov v inertnoy i vozdushnoy sredakh). Chemical Technology, 10 (7), pp. 437-442.
- Kulikova, T.V., Mayorova, A.V. and Shunyaev, K. Yu. (2010). The standard enthalpy and entropy of formation of gaseous and liquid polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-N-dioxins and dibenzofurans. In: Israeli-Russian bi-national workshop «The optimization of composition of metals, oxides, composites, nano-and amorphous materials». p.78-88.
- Maimekov, Z. K. (2015). Scientific bases of optimization of combustion of liquid fuel and recarbonization of water-salt systems. (Nauchnyye osnovy optimizatsii protsessov szhiganiya zhidkogo topliva i rekarbonizatsii vodno-solevykh sistem). Bishkek, p. 434.
- Maimekov, Z. K., Sambaeva, D. A., Izakov, J. B. and Maimekov, T. Z. (2019). Decomposition of used sovol of electrical transformers and disposal of toxic

chlorine-containing substances based on barium oxide. (Razlozheniye otrabotannogo sovola elektrotransformatorov i utilizatsiya toksichnykh khlorsoderzhashchikh veshchestv na osnove oksida bariya). In: Collection of materials of the international scientific and practical conference. Taraz, pp. 11-15.

- Maimekov, Z.K., Maimekov, A.M. and Sambaeva, D.A. (2012). Detoxification of 3-monochlorobiphenyl in an aqueous medium at high temperatures. (Detoksikatsiya 3-monohlorbifenila v vodnoy srede pri vyisokih temperaturah). Chemical Journal of Kazakhstan, Almaty, 3, pp.170-174.
- Maimekov, Z.K., Maimekov, A.M. and Sambaeva, D.A. (2012). Distribution of chlorine-containing substances in the gas phase during high-temperature oxidation of 3-monochlorobiphenyl in an oxygen medium. (Raspredelenie hlorsoderzhaschih veschestv v gazovoy faze pri vyisokotemperaturnom okislenii 3-monohlorbifenila v kislorodnoy srede). Chemical Journal of Kazakhstan, Almaty, 3, pp.112-115.
- Maimekov, Z.K., Sambaeva, D.A., Izakov, J. B., Kemelov, K.A. and Moldobaev, M.B. (2017). Destruction of waste electrical insulating fluids of transformers in the environment: magnesium oxide-water-oxygen. (Destruktsiya otrabotannykh elektroizolyatsionnykh zhidkostey transformatorov v srede: oksid magniy-voda-kislorod). Public Scientific Journal "Problems of Regional Ecology", (RINTS), Moscow, 4, pp. 88-97.
- Maimekov, Z.K., Sambaeva, D.A., Izakov, J. B., Moldobaev, M.B. and Kemelov, K.A. (2017). Physical and chemical modeling of toxic electrical insulating liquids decomposition and reduction of chlorine-containing substances concentration in the gas-phase. In: The eurasian Agriculture and natural sciences congress, Bishkek, p. 74.
- Mayorova, A. V., Leontyev, L. I., Kulikova, T.V. and Shunyaev, K. Yu. (2009). Utilization of technical mixtures based on PCBs in the conditions of blast furnace production. (Utilizatsiya tekhnicheskikh smesey na osnove PKHB v usloviyakh domennogo proizvodstva). In: Proceedings of the All-Russian conference with elements of a school for young scientists "Research in the field of processing and disposal of technogenic formations and waste". Yekaterinburg, pp. 144-150.
- Mayorova, A.V., Kulikova, T.V., Bykov, V. A., Bykov, V. A. and Leontyev, L. I. (2010). Utilization of technogenic waste in the conditions of blast-furnace smelting. (Utilizatsiya tekhnogennykh otkhodov v usloviyakh domennoy plavki). In: 7th CO RAS-UB RAS seminar "Thermodynamics and Materials Science". Novosibirsk, p. 37.
- Mayorova, A.V., Kulikova, T.V., Il'inykh, N.I. and Shunyaev, K.Yu. (2009). Investigation into the composition of gas phase at the utilization of the poluchlorinated biphenyls in condition of metallurgy processes/, In: XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Kazan, 1, p. 182.
- Mayorova, A.V. (2010). Study of the formation and behavior of harmful organic compounds and the formation of gas emissions during the disposal of PCBs and technical mixtures based on them. (Issledovaniye obrazovaniya i povedeniya vrednykh organicheskikh soyedineniy i formirovaniya gazovykh vybrosov pri utilizatsii PKHB i tekhnicheskikh smesey na ikh osnove). Abstract. Yekaterinburg, p. 23.

- Sambaeva, D. A. (2016). Physicochemical modeling of the decomposition of tetrachlorobiphenyl and minimization of the concentration of chlorine-containing substances in the gas phase. (Fiziko-khimicheskoye modelirovaniye protsessa razlozheniya tetrakhlordifenila i minimizatsiya kontsentratsii khlorsoderzhashchikh veshchestv v gazovoy faze). Izvestia of KSTU named after I. Razzakov. Bishkek, 1 (3(39)), pp. 460-465.
- Sambaeva, D. A., Moldobaev, M. B., Kemelov, K. A. and Maimekov, Z. K. (2020). Reducing the concentration of soot in the gas phase during the combustion of water-fuel oil emulsions in boiler units of the E-1/9M type. (Snizheniye kontsentratsii sazhi v gazovoy faze v protsesse szhiganiya vodo-mazutnykh emul'siy v kotloagregatakh tipa E-1/9M). In: Materials of the international scientific-practical conference. "Environmental problems of land reclamation and water management of the agro-industrial complex in the context of the fourth industrial revolution", RK, Taraz, pp. 24–29.
- Sambaeva, D.A., Maimekov, Z.K., Izakov, J. B. and Maratbekova, A. M. (2017). Destruction of spent sovtol in electric transformers based on the use of a mixture of magnesium oxide-water-oxygen at high temperatures. (Destruktsiya otrabotannogo sovtola v elektrotransformatorakh na osnove ispol'zovaniya smesi oksida magniya-vody-kisloroda pri vysokikh temperaturakh). Scientific, educational and production journal "Engineer", Bishkek, 15, pp. 58-63.
- Sinyarev, G. B., Vatolin, N. A., Trusov, B. G. and Moiseev, G. K. (1982). Computer application for thermodynamic calculations of metallurgical processes. (Primeneniye EVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh protsessov). Moscow, Science, p. 264.
- Trusov, B. G. (1995). Simulation of chemical and phase equilibria at high temperatures (ASTRA. 4 / PC). (Modelirovaniye khimicheskikh i fazovykh ravnovesiy pri vysokikh temperaturakh (ASTRA. 4/RS)). Moscow. p. 43.
- Zanaveskin, L. N. and Averyanov, V. A. (1998). Polychlorinated biphenyls: problems of environmental pollution and technological methods of neutralization (Polikhlorbifenily: problemy zagryazneniya okruzhayushchey sredy i tekhnologicheskiye metody obezvrezhivaniya). Advances in chemistry, 67 (8), pp. 788-800.

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

The Avifauna of Salt Lakes with Populations of the Crustacean Artemia Leach, 1819 in Northern Kazakhstan

Alexandr V. Ubaskin[1], Kairat I. Akhmetov[1], Talgat Zh. Abylkhassanov[1], Alexandr G. Minakov2, Alexandr I. Lunkov3,
[1]Department of Biology and Ecology, Faculty of Natural Science, Toraighyrov University, Pavlodar, Kazakhstan
[2]SIC applied biology, Pavlodar, Kazakhstan
[3]Ecological Center of Irtysh, Pavlodar, Kazakhstan
awupawl@mail.ru, kairat_akhmetov@mail.ru

Abstract: During the fauna-ecological research in period of 1998−2019, 47 species of birds had been registered with various degrees of arrival in the salty reservoirs of the Pavlodar region of Northern Kazakhstan. The most numerous types of orders were Charadriiformes and Anseriformes. The species composition of birds and the nature of their stay on salt lakes depends on a certain extent of the mineralization of a particular reservoir.
Keywords: Birds, Artemia, salty reservoirs, North Kazakhstan

Introduction

Over the past 20 years, in-depth studies of the biology and ecology of the salt-loving crustacean of the genus Artemia Leach, 1819 living in water bodies of Northern Kazakhstan, have been carried out (Stuge et al. , 1999); (Novosyolova, 2004); (Ubaskin, 2005); (Volf, 2011); (Sharapova et al., 2016); (Ubaskin et al., 2020). The production characteristics of populations depend to a large extent on both abiotic and anthropogenic factors. The research results also show that there are certain relations between Artemia and the birds that live on salt lakes: trophic, due to competition for food; predatory, as a result of birds eating artemia of different ages, including cysts. Birdlime helps to increase the productivity of the reservoir and at the same time, in large quantities, leads to oxygen deficiency. Birds contribute to the invasion of brine shrimp in various reservoirs of the world (Sánchez et al., 2007); (Figuerola & Green, 2002); (Khomenko & Shadrin, 2009); (Maccari et al., 2013); (Muñoz et al., 2014). At the same time, the species of the genus Artemia, conspicuous inhabitants of hypersaline ecosystems, are suffering an important biodiversity loss (Amat et al., 2007). The cause of distribution of diapausing crustacean eggs by birds certainly requires additional serious research at the intersection of ornithology, hydrobiology and limnology. In this regard, the question arises of conducting special studies of the role of birds in the functioning of the saline ecosystems of Northern Kazakhstan. Considering that many birds in the studied territory are migratory (Dolgushin, 1960), in this article we list birds and potential donors of Artemia to both inland water bodies of Kazakhstan and those located outside it.

Material and methods

The material for this work was collected in salty reservoirs of Pavlodar region of North Kazakhstan during the 22 field seasons from 1998 to 2019 at the route of fauna-ecological surveys and stationary works. Hydrochemical analysis of reservoirs was carried out in an accredited laboratory. Birds were counted by sight and voice. The photo and video shooting of birds has been carried out in last years. Candidate of

biological sciences A.K. Yurlov and A.O. Solomatin provided assistance in clarifying the species affiliation of certain groups of birds. The name of the species and the systematic position are given according to L.S. Stepanyan (1990) (Stepanyan, 1990). The edition of A.O. Solomatin and J. K. Shaimardanov (2005) (Solomatin and Shaimardanov, 2005), gives information about the nature of the arrival of birds.

Results

A significant number of lakes with mineralization degree from 5 to 340 ‰ are located in the studied area (Figure 1).

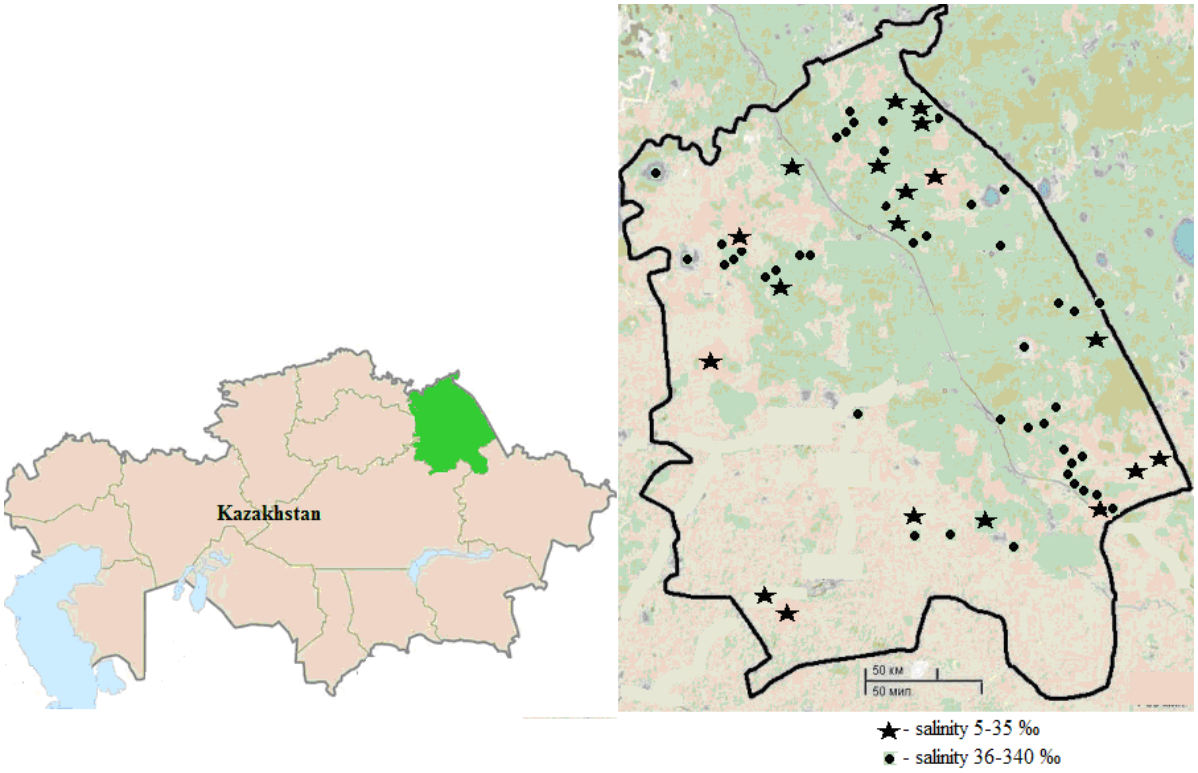


Figure 26. Distribution of Salt Lakes in the Pavlodar region of Kazakhstan

Recent studies on salty reservoirs show that in lakes with a salinity of up to 35%, population of artemia reside in a depressed state due to the large number of crustacean food competitors. The hydrofauna of these lakes is based on 11 zooplankton species such as Arthropoda, Nemathelmipthes and Ephydridae larvae. In lakes with a salinity above 35%, Artemia gradually begins to take a dominant position, and with a salinity of more than 70%, it practically exists in a monoculture. In the Pavlodar region the avifauna of salt lakes is quite diverse and currently has 47 species belonging to 6 orders, 10 families and 27 genera. More than half (57.4%) are numerous species. Nesting species predominate by the nature of their stay (80.9 %). Rare species are not numerous (9 species or 19.1%). In a systematic sense, the leading position at the level of the order is occupied by Charadriiformes (30 species, 63.8% of the total number of species) and Anseriformes (13 species, 27.7%). Directly in the

water areas of lakes with salinity up to 35 ‰ were recorded 31 species (65.9%). In lakes with salinity of more than 35 ‰ live a limited number of species (9 species, 19.1% of the total). In water reservoirs with a salinity of 100−150 ‰, as a rule, only a few individuals of the species Tadorna tadorna, Anas acuta, Himantopus himantopus, Recurvirostra avosetta had found. In the coastal zone of salt lakes, in areas with coastal emissions of cysts and brine shrimp, were recorded 16 species (34.0%).

Table 1 shows the list of birds, the nature of their stay and the distribution of different biotopes on the salt lakes of the Pavlodar region in Kazakhstan.

Table 1. Distribution of bird species in different biotopes (M – migratory; N – nesting; Nu – numerous; R – rare; S – single visitation).

Species	Type of stay	Lakes salinity, ‰		Lake shore areas
		<35	>35	
Podiceps nigricollis Brehm, 1831	M, N, Nu	+	–	+
Podiceps grisegena Boddaert, 1783	M, N, Nu	+	–	+
Phoenicopterus roseus Pallas, 1811	M, S	+	–	+
Cygnus cygnus Linnaeus, 1758	M, N	+	–	+
Tadorna ferruginea Pallas, 1764	M, N, Nu	+	–	+
Tadorna tadorna Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	+	+
Anas platyrhynchos Linnaeus, 1758	M, R	+	–	+
Anas strepera Linnaeus, 1758	M, N	+	–	+
Anas penelope Linnaeus, 1758	M, N	+	–	+
Anas acuta Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	+	+
Anas querquedula Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	–	+
Anas clypeata Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	–	+
Aythya ferina Linnaeus, 1758	M, N, R	+	–	+
Aythya fuligula Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	–	+
Bucephala clangula Linnaeus, 1758	M, N, R	+	–	+
Oxyura leucocephala Scopoli, 1769	M, N	+	–	+
Fulica atra Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Charadrius dubius Scopoli, 1786	M, N, Nu	–	–	+
Charadrius alexandrinus Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+

Vanellus vanellus Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Himantopus himantopus Linnaeus, 1758	M, N	+	+	+
Recurvirostra avosetta Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	+	+
Haematopus ostralegus Linnaeus, 1758	M, N, R	+	–	+
Tringa glareola Linnaeus, 1758	M, N	–	–	+
Tringa tetanus Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Tringa nebularia Gunnerus, 1767	M, R	+	–	+
Tringa erythropus Pallas, 1764	M, R	+	–	+
Tringa stagnatilis Bechstein, 1803	M, N, Nu	–	–	+
Xenus cinerea Guldenstadt, 1775	M, R	+	–	+
Phalaropus lobatus Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Phalaropus pugnax Linnaeus, 1758	M, N, Nu	+	–	+
Calidris minuta Leisler, 1812	M, N, Nu	–	–	+
Calidris ferruginea Pontoppidan, 1763	M, N, Nu	–	–	+
Calidris alpine Linnaeus, 1758	M, Nu	–	–	+
Numenius arquata Linnaeus, 1758	M, R	+	–	+
Limosa limosa Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Larus ichthyaetus Pallas, 1773	M, N, Nu	+	+	+
Larus ridibundus Linnaeus, 1766	M, N, Nu	–	–	+
Larus genei Breme, 1840	M, Nu	+	–	+
Larus cachinnans Pallas, 1811	M, N, Nu	–	–	+
Larus canus Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Larus relictus Lönnberg, 1931	M, N, R	+	+	+
Chlidonias leucopterus Temminck, 1815	M, N	+	–	+
Gelochelidon nilotica Gmelin, 1789	M, N, Nu	+	+	+
Hydroprogne caspia Pallas, 1770	M, R	+	+	+
Sterna hirundo Linnaeus, 1758	M, N	+	+	+
Riparia riparia Linnaeus, 1758	M, N, Nu	–	–	+
Total	–	31	9	47

Discussion

The fauna of the salt lake birds of the Pavlodar region is characterized by a certain regular diversity and is a very characteristic and dynamic ornithocomplex, represented by 47 species that belong to 6 orders. The limited number of lakes in wide plain areas and their relatively small spaces lead to high concentrations of birds in these reservoirs. The population density of birds and the number of species on salt lakes are not constant throughout the year. These changes are mainly determined by spring and autumn migrations. The hydrological routine, water salinity, feeding capacity of habitats, availability of nesting sites, and characteristics of coastal areas have a significant impact on the diversity of territorial distribution of birds in salt lakes (Figure 2



Figure 2. Seagulls (including Larus relictus) during the nesting period (06/13/2017)

on Lake Axor (51º27´N; 77º51´E)

To a large extent, the density and species diversity of birds are related to the dynamics of the Artemia's population. In spring and early summer, during the period of the lowest seasonal salinity of water, the highest density of Artemia is observed in lakes (up to 1.5−2.5 thousand copies/liter). Then, during the season, there is a decrease in its number. By mid-summer, the number of artemia decreases by 2−4 times, in autumn by 9−12 times. In September-October, artemia is presented only in the form of free-floating cysts in lakes.

Therefore, during the spring numerous flocks of water birds are observed on salt lakes. Their number concentrate on the most favorable forage areas of lakes, the basis of their nutrition is made up of Artemia of different ages. Individual flocks of birds, mainly Charadriiformes, reach up to several hundred individuals. In recent years, numerous flocks of Tringa totanus have become noticeable during this period.

In the summer and autumn periods, with changes in the water content of lakes, the salinity of water increases, the biomass of Artemia decreases sharply, many shallow

lakes dry up and salt lakes become unattractive for birds. In the period of autumn migration the salt lake is almost not visited by birds, their number is very insignificant. Only solitary individuals feed on coastal cysts (Figure 3, 4).



Figure 3. Bird tracks on coastal sediments of artemia cysts



Figure 4. Bird tracks on coastal sediments of artemia cysts

Using artemia's cysts as food, birds during migrations are very likely to enter them both in Artemia-free reservoirs and in lakes with existing populations. This creates new local populations in free lakes, and increases genetic diversity in lakes with existing populations.

In recent years, the species composition and nature of birds' stay on salt lakes have undergone significant changes under the influence of anthropogenic factors. In connection with the extraction of Artemia's cysts, industrial complexes were established on the shores of lakes, and water and motor transport were actively used. All this leads to the degradation of bird habitats, deterioration of their living conditions, loss of specific nesting sites, and deterioration of the food supply. It is necessary to develop conservation measures taking into account the creation of favorable conditions for birds on salt lakes. When developing optimal volumes of artemia's production, it is necessary to plan to preserve part of its stock in the reservoir as a feed for birds.

References

- Amat F, Hontoria F, Navarro J, Vieira N, Mura G (2007) Biodiversity loss in the genus Artemia in the Wester Mediterranean Region. Limnetica 26 (2): 387-404.
- Dolgushin IA (1960) Birds of Kazakhstan. Alma – Ata: House of the Academy of Sciences of the Kazakh S.S.R.
- Figuerola J, Green AJ (2002) Dispersal of aquatic organisms by waterbirds: a review of past research and priorities for future studies. Freshwater Biology 47: 483-494. https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2002.00829.x
- Khomenko SV, Shadrin NV (2009) Iranian endemic of artemia urmiana in the hypersaline lake Koyashskoe (Crimea, Ukraine): preliminary substantiation of introduction by birds. Branta: Transactions of the Azov-Black Sea Ornithological Station Issue 12, Ecology, 81-91. [In Russian].
- Maccari M, Gomez A, Hontoria F, Amat F (2013) Functional rare males in diploid parthenogenetic Artemia. Evolutionary biology 26: 1934-1948. https://doi.org/10.1111/jeb.12191
- Muñoz J, Gómez A, Figuerola J, Amat F, Rico C, Green J (2014) Colonization and dispersal patterns of the invasive American brine shrimp Artemia franciscana (Branchiopoda: Anostraca) in the Mediterranean region. Hydrobiologia volume 726 (1): 25-41. https://doi.org/10.1007/s10750-013-1748-6
- Novosyolova ZI (2004) Salt lakes of Pavlodar region of Kazakhstan and their economic development. Artemia biodiversity in the CIS countries: current status of its stocks and their use. Tyumen: FGUP Gosrybtsentr. [In Russian].
- Sánchez M, Green A, Amat F, Castellanos E (2007) Transport of brine shrimps via the digestive system of migratory waders: dispersal probabilities depend on diet and season. Marine Biology 151(4): 1407-1415. https://doi.org/10.1007/s00227-006-0577-9
- Sharapova LI, Shalgimbaeva GM, Isbekov KB, Troshina TT, Nurieva, ShB, Tursunbaev AU (2016) Biological characteristics and species genetic identification of artemia populations in heterogeneous reservoirs of Kazakhstan. Science, technology and education 9 (27): 15-25.
- Solomatin AO, Shaimardanov ZhK (2005) Birds of Pavlodar Irtysh (field guide). Pavlodar: Pavlodar State Pedagogical University.
- Stepanyan LS (1990) Summary of the ornithological fauna of the USSR. Moscow: Science.

- Stuge TC, Akberdina GE, Lopatin OE (1999) Autumn zooplankton of salt lakes in the North Kazakhstan region. Problems of protection and sustainable use of biodiversity of the animal world of Kazakhstan. Materials of international scientific conference, (pp. 147-148). Almaty.
- Ubaskin AV (2005) Ecological and biological features of the crustacean Artemia (Crustacea, Anostraca) in the salt lakes of the Pavlodar region (Republic of Kazakhstan). Thesis, Omsk, 21 pp.
- Ubaskin AV, Kassanova A, Lunkov AI, Ahmetov KI, Almagambetova K., Erzhanov NT, Abylkhassanov TZh (2020) Hydrochemical Research and A Geochemical Classification of Salt Lakes in the Pavlodar Region . IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 754 012009, 1-6. https://doi.org/10.1088/1757-899X/754/1/012009
- Volf LA (2011) Ecological features of the crustacean (Artemia parthenogenetica Barigozzi, 1974) in salt ponds of Northern Kazakhstan. Thesis, Omsk, 17 pp.

III. International Turkic World Congress on Science and Engineering
14-15 June 2021, Niğde - Turkey

Recovering of Indigo Dye from Denim Wastewater

Yavuz Arıkan[1], Nuran Celikci[2], Gökhan Gönül[3], Cengiz Ayhan Ziba[4], Mustafa Dolaz[1,5]
[1]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[2]Department of Material Science and Engineering, Institute of Science and Technology, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[3]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kahramanmaras Sutcu Imam University, Kahramanmaras, Turkey
[4]Kahramanmaras Sutcu Imam University, Afsin Vocational School Chemistry Technologies, Kahramanmaras, Türkiye
[5]Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kyrgyz-Turkish Manas University, Bishkek, Kyrgyz Republic

Abstract: The aim of this study is to recover indigo dye, which is referred to as the pollutant released into the wastewater environment of the denim fabric industry. For this purpose, denim wastewater containing solid particles and small size cotton fibers was filtered by the physical holding-separation process. Indigo dye which is dissolved in wastewater was then oxidized with H2O2 in the presence of KI catalyst at room temperature, and precipitated with ethanol, and filtered. This residue was purified by mixing and washing with distilled water and filtered. Subsequently, it was dried at room temperature and the recovered indigo dye was weighed. While the maximum recovered indigo dye was obtained as 0.0234 g in 0.5 g KI and 100 ml ethanol medium, the minimum amount was 0.0132 g in 0.4 g KI and 50 ml ethanol. Consequently, it has been understood that this method can be applied effectively in the denim industry to recover indigo dye from wastewater because of simple, cost-effective and selective.
Keywords: Denim wastewater, Indigo dye, Recovery

1. Introduction

A major problem in the textile industry, and particularly in denim processes, is high water consumption. The reuse of water in new processes reduces water consumption but also the cost of wastewater treatment. Another important environmental concern in the textile industry is residual dyes. Approximately 800,000 tons of dyes are produced annually worldwide. Depending on the dyeing processes, between 10% and 50% of residual dyes are discarded into the environment. In addition, the presence of a low concentration of dyes in wastewater is highly visible and has a notoriously visual impact. On the basis of these considerations, the recovery and reuse of dyes, especially indigo dye are the focus of many research studies. In the case of indigo, the reuse of the dye is particularly advantageous. This approach will involve both environmental and economic benefits (Buscio and Gutierrez-Bouzan, 2017).

Hydrogen peroxide, a key reactive oxygen species, has a strong oxidizing property and is widely used in various fields, including organic synthesis, food production, paper bleaching, as well as pharmaceutical, clinical and environmental analysis (Yoko et al., 2003; Juan et al., 2018). Here we reported the catalytic reaction system in which iodide could catalyze the oxidation reaction of a peroxidase substrate indigo dye product by H2O2. In the wastewater of the denim industry, was precipitated until distinguished by the naked eye. Thus, the structure of recovered indigo dye was characterized by elemental analysis and UV-Vis spectroscopic methods and compared with commercial indigo and kinds of literature.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Denim dyeing waste water was kindly supplied by ISKUR Denim Factory in Kahramanmaras, Turkey. Hidrojen peroksit (H2O2), Etil alkol (C2H5OH), Potasyum iyodür (KI) were purchased from Merck. All the chemicals were reagent pure grade and were used without further purification. Following each recovered indigo dyes from the wastewater of a denim industry were characterized by spectroscopic and analytic methods. The ultraviolet absorption spectrum of all indigo dyes in chloroform was examined in the range of 200-400 nm using a Perkin Elmer Lambda 45 spectrophotometer, UV–Vis recording Spectrometer. Elemental analyses (C, H, and N) were performed using a LECO CHNS 932.

2.2. Methods

The wastewater used in this study was taken from the factory before it got into the wastewater network. The supplied dyeing wastewater was stored at +4 oC in a dark environment. In this wastewater sample, solid substances insoluble in wastewater, such as fiber and dust, were separated by filtering from ordinary filter paper. The initial pH of wastewater was usually around 12. It was observed that the pH values did not change much after the addition of other chemicals, namely hydrogen peroxide, potassium iodide, and ethanol. However, after the addition of distilled water, which is the finishing step, and pH control after heating, it was varied between 8.50 and 8.75. 100 mL sample was taken from the wastewater and mixed with 250 ml flasks for 15 minutes at room temperature in magnetic stirrers. By adding 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.50, 0.75 and 1.00 mL H2O2 to this mixture, optimum amount of hydrogen peroxide was found as 0.25 mL at room temperature. Then, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 and 0.60 g KI were added separately to each sample as a catalyst and stirring was continued to increase the efficiency of hydrogen peroxide (Table 1).

Table 1. Experimental condition of the recovered indigo dyes

Sample	KI (g)	Ethanol (mL)	Time (h)	Indigo (g)
IN-1	0.1	25	24	0.0197*
IN-2	0.1	50	22.5	0.0172
IN-3	0.1	75	15	0.0139
IN-4	0.1	100	13	0.0188
IN-5	0.2	25	21	0.0203*
IN-6	0.2	50	17	0.0183
IN-7	0.2	75	13	0.0166
IN-8	0.2	100	10	0.0181
IN-9	0.3	25	19	0.0155
IN-10	0.3	50	16	0.0197
IN-11	0.3	75	11	0.0179
IN-12	0.3	100	7.5	0.0203*
IN-13	0.4	25	15	0.0185
IN-14	0.4	50	11	0.0132
IN-15	0.4	75	8	0.0210*
IN-16	0.4	100	6	0.0197
IN-17	0.5	25	15	0.0168

IN-18	0.5	50	8.5	0.0156
IN-19	0.5	75	5.5	0.0198
IN-20	0.5	100	4	0.0234*
IN-21	0.6	25	12	0.0147
IN-22	0.6	50	6	0.0136
IN-23	0.6	75	4.5	0.0157
IN-24	0.6	100	3	0.0196*

*the most recovered indigo dye in its group

Finally, Indigo dye was precipitated by adding 25, 50, 75, and 100 mL of ethyl alcohol to each sample. These wastewater samples, which were observed sedimentation in certain proportions, were filtered through a porous (2-3 μm) filter paper. The filtered samples were taken into 75 mL of distilled water and mixed for 15 minutes at 50 oC and allowed to reach room temperature. It was filtered through 2-3 μm porous filter papers, which were previously fixed and dried in the oven at 50 oC. The filter papers kept in the desiccator were weighed on a sensitive scale and the amounts were calculated.

3. Results and Discussion

The recovery of indigo dye involved two steps. Precipitation step; the partially dissolved and dispersed indigo dye in the wastewater of the denim textile industry, which performs indigo dyeing, was precipitated with hydrogen peroxide, potassium iodide, and ethyl alcohol. Purification step; in the first stage, the indigo dye, which was precipitated together with the other substances solubilized in water, was purified by dissolving in distilled water. In this way, commercial indigo and recovered indigo dye were characterized by elemental analysis and compared to the indigo dye used commercially. In the experimental studies section, the amount of KI catalyst used for precipitation, the amount of ethanol, and the recovered indigo (Table 1) are grouped according to the KI amounts in (Fig. 1). As seen in Fig. 1, the amount of added ethyl alcohol was only changed the precipitation time of indigo dye in wastewater that is, shortening the precipitation time. It did not affect the amount of recovered indigo much, but it showed an irregular increase or decrease. As can be understood from the graphic that was seen collectively in (Fig. 1), the most recovered indigo dye was 0.0234 g and it has been realized in 0.5 g KI and 100 ml ethanol medium. The least amount of the recovered indigo dye was obtained as 0.0132 g from the medium of 0.4 g KI and 50 mL ethanol.

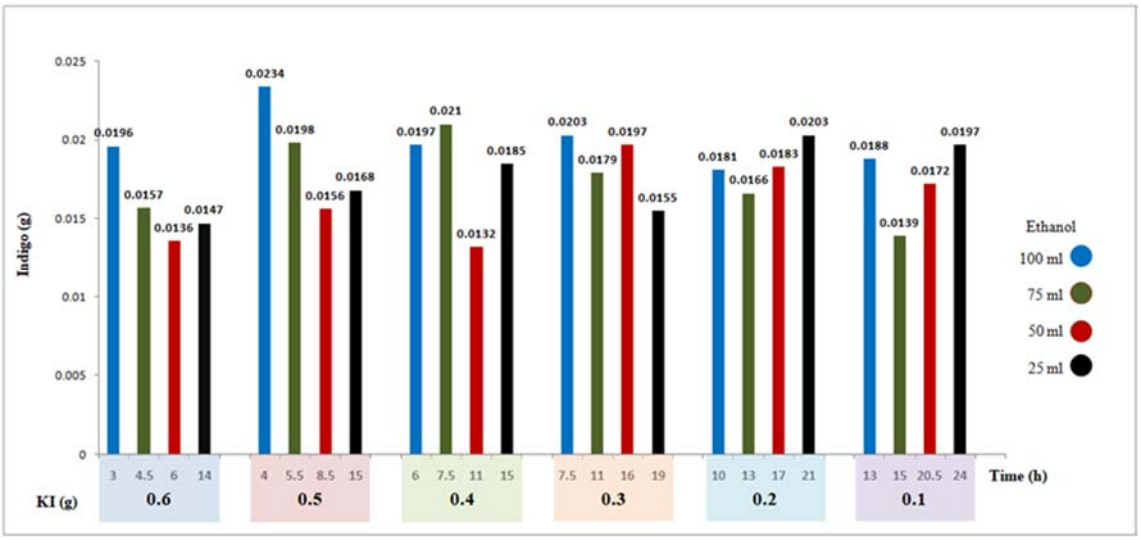


Fig. 1. The quantities of the recovered indigo dye

3.1. Elemental Analysis

The theoretical amounts of the C, H, and N atoms of the indigo molecule, the elemental analysis percentage amounts of commercial indigo, and the recovered indigo dye are given in Table 2. It is clear that commercially used indigo dye was not a pure indigo molecule. Therefore, it can be considered that as a mixture of certain chemicals in certain proportions.

Table 2. Elemental analysis results of Indigo

Element (%) / Sample	C	H	N
Theoretical calculation	73.27	3.84	10.68
Commercial indigo	40.37	2.76	5.18
IN-20	56.27	3.86	7.41

3.2. Characterization by UV Spectroscopy

UV-Vis spectrums of the recovered indigo and commercial indigo dyes were taken between 200 and 800 nm wavelengths and maximum absorbance values were observed in three different wavelengths (Figs. 2 and 3). The commercial indigo showed maximum absorbance values at wavelengths of 300, 330, and 615 nm. Similarly, it was observed in the recovered indigo dyes at 300-335, 320-335 nm, and 615-620 nm. These electronic transitions can be attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ or $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the indigo dye molecule (Dennis and Russell, 2008).

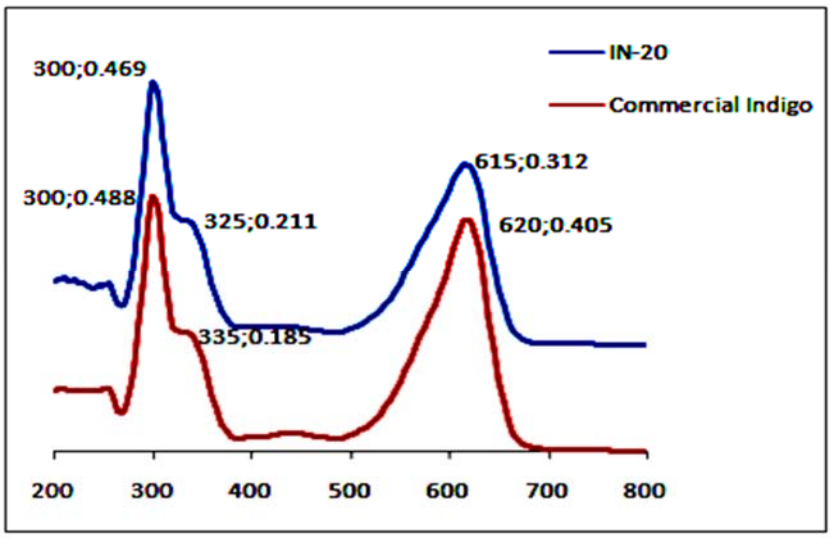


Fig. 2. UV spectra of IN-20 and commercial indigo

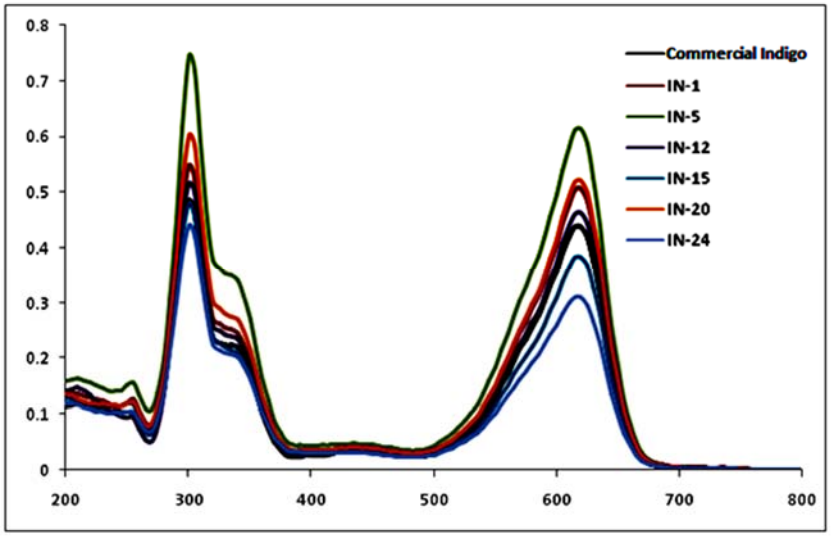


Fig. 3. UV spectra of the recovered indigo dyes and commercial indigo

4. Conclusions

The results of our study showed that using the iodide-mediated catalytic reaction strategy, the quantitative and selectively indigo dye in the wastewater of the denim industry was successfully achieved by H2O2 at room temperature for 4-24 hours in the presence of ethanol. With the addition of 0.5 g KI and 100 mL ethanol in the presence of constant hydrogen peroxide, the most recovered indigo dye amount was found to be 0.0234 g in IN-20 coded sample in 4 hours. The structure of the recovered indigo dyes was characterized by spectroscopic methods, and it was found to be in harmony by comparison with commercial indigo and literature. As a result, this approach has shown that it can be applied effectively for recovered indigo dye from wastewater in the denim industry because of simple, cost-effective and selective.

References

- Buscio V., Gutierrez-Bouzan C., (2017), Chemicals and effluent treatment in indigo denim processes, In: Sustainability in Denim, Muthu S.S. (ed.), Elsewier, 235-255.

- Yoko U., Kazuhiko S., Masato T., (2003), Catalytic Dihydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide: An Organic-Solvent- and Metal-Free System, Angewandte Chemie International Edition, 42, 5623-5625.
- Juan Z., Juan P., Liyu Z., Chuntian L., Haiyan W., Wenda Z., Hui L., (2018), An easy and cost-effective colorimetric assay of hydrogen peroxide based on iodide-catalyzed oxidation of 3,3,5,5-tetramethylbenzidine, International Journal of Clinical and Experimental Medicine , 11, 13100-13107.
- Dennis W., Russell R.C., (2008), Indigo dye waste recovery from blue denim textile effluent: A by-product synergy approach, New Journal of Chemistry, 32, 2189-2194.

Possible Effect of Increased CO_2, High Temperature and Drought As Climate Change Related Factors on Adaptation of Turkish Native Alfalfa Varieties

Tefide Kızıldeniz[1], Bilal Karaağaç[2] and Yahya Ekincioğlu[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Biosystem Engineering Department, Niğde, TURKEY
[2]Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Agricultural Genetic Engineering Department, Niğde, TURKEY
tkizildeniz@ohu.edu.tr

Abstract: Greenhouse gases have recently triggered climate change by causing temperature increases on a global scale. CO2 is the most important greenhouse gas and one of the most abundant greenhouse gases in the atmosphere. It's concentration in the atmosphere has increased from 400 ppm to 700 ppm, it still continues to increase. With this CO2 concentration increase, increases in atmospheric temperature are also observed. The yield and quality of plants grown in such changing climatic conditions has influenced. There is an urgent need of climate changes effects research and adaptation capability on local alfalfa varieties and determination of varieties that has the optimal yield capacity under the climate change conditions for the verities adapted to Turkey Climatic Conditions in order to recommend for future changing conditions. Also this has a significant importance in terms for guiding the plant breeding studies and alfalfa producers nowadays and under the future conditions that intensive changing climate conditions.

Keywords: Adaptation, Drought, Climate change, Elevated carbon dioxide (CO2), High temperature, Medicago sativa (alfalfa)

1. Introduction

It is predicted that the climates on a global scale will change seriously in the next century. Numerous parameters including biological species and habitats will be affected by this change (Özdemir et al., 2020). Greenhouse effect gases such as CO_2, chlorine-fluorine-carbon (CFC) and its derivatives CH_4 and N_2O have caused temperature increases on a global scale in the last years. Atmospheric CO_2 concentration has increased from 280 μmol mol^{-1} (ppm) to more than 400 ppm now since the pre-industrial era, and estimates for the end of the century range from 421 to 936 (Meinshausen et al., 2011). Cumulative CO_2 emissions contribute to global average surface warming significantly. Expected values range from stabilization at 1.5°C in the current reference period (1986-2005) to an increase above 4 °C (IPCC, 2014). This also depends on the countries' adopted mitigation measures. For example, the air temperature increased by 0.85 ° C in the twenty-year period between 2014 and 1994 (IPCC, 2014). With the greenhouse effect affecting the crops, the plants grown in the Mediterranean climate zone are exposed to excessive drought (NOAA, 2011). As a result, it causes a decrease in water supply and an increase in water loss of plants in the Mediterranean climate zone.

Alfalfa (Medicago sativa L cv.) Is the most common mild weather legume feed used in the world. It contains a large amount of secondary metabolites that are beneficial for animal health. These compounds include tannins, total phenols, total flavonoids, isoflavones, saponins, and β-carotene The presence of high CO_2 is effective in elevating the biosynthesis of amino acids, vitamins and bioactive compounds (Flexas

et al., 2004; Koller and Saleh et al., 2018, Högy et al., 2009). In addition, high CO_2 (620 ppm) effect was observed on the alfalfa sprout varieties, and detected to increase the phenolic and flavonoid ratio of processed (AlMuhayawi et al., 2021). However, high CO_2 induces the synthesis of secondary phenolic compounds, mainly lignin (Gifford et al., 2000; Henning et al., 1996), it is generally about the decrease of ın vitro dry digestibility (IVDMD).

As a reflection of the increase in CO_2, photosynthetic increase and increase in plant productivity are observed first in C3 plants (Lawlor ve Cornic, 2002). However, this response of C3 plants to the increase in CO_2 will not continue in the long term (Erice et al., 2007a; Rogers, 2007; Aranjuelo et al., 2009) and this situation is called ‘’acclimation ‘’or‘’ photosynthetic down-regulation’’. Studies with alfalfa have shown that down-regulation of this photosynthesis is related to decreased photosynthesis (Aranjuelo et al., 2005; Erice et al., 2007b). Balance of the carbon fixation of plant to the carbon demand "capacity" of plant is a major conditions photosynthetic performance under high atmospheric CO_2 conditions (Ziska, 2008; Sanz-Sáez et al., 2010). According to these studies, when growth under high [CO_2] conditions leads to an imbalance between C fixation and C demand, plants reduce their photosynthetic ratio to balance C source activity and sedimentation capacity (Aranjuelo et al. 2006). In this regard, the existence of a high carbohydrate demand, eg nodules, should allow better regulation of the leaf carbohydrate content for N_2 connective plants.

At night and day temperatures caused by climate change, average annual temperatures will increase by 0.3-0.4%, and the ecosystem will be affected by growing plant flora accordingly (Dabanlı ve Şen, 2017). The main effect of changing temperatures on alfalfa is observes on night temperatures rather than daytime temperatures. Alfalfa plants grow more slowly, and humidity stress becomes even in moist soil. High nighttime temperatures cause rapid respiratory rates in alfalfa, burning valuable nutrients that plant collects during the day (Anderson, 2016). Generally, a thin body with high protein content also supports the production of alfalfa straw with high fiber and low relative feed value, while also allowing alfalfa plants to grown faster due to increased temperature. When the weather is warm, Alfalfa can start to bloom in less than four weeks. For farmers who use flowering as a signal to harvest, this early flowering can also be misleading. Alfalfa needs short time instead of long time to rebuild nutrition reserves. Because nutritious are using for plant's needs instead of carry to roots (Anderson, 2016). As a result, temperature is affecting to alfalfa plant positively and negatively to primary metabolites and secondary metabolites, as well as plant growth and use as silage. In addition to, there is no enough information about how alfalfa behave under the effect of climate change factors (high CO_2, high temperature and drought) according to works in literature.

Plants are unprotected against abiotic stress factors that are drought, salinity and high or low temperature and it's causes yield loss in agrıcultural production (Janmohammadi et al., 2008). Alfalfa that has %18 unripe protein in its dry grass, is the most useful and important quality roughage source in Turkey and world (Demiroğlu ve Avcıoglu and etc., 2010). The plant, which has completed its development, still resistant against to drought effect. İt requires much more water especially in arid areas compared to other cultivated plants because the alfalfa has a lot of harvest time and has rich vegetative part (Wissuwa et al., 1997). On the other hand, saponins are one of the important ingredients of alfalfa plants. Saponins in the plant include soyasapogenols, hederagenin, medicagenic acid (Oleszek and Jurzysta, 1986; Massiot et al., 1988;

Oleszek, 1988), while alkaloids include asparagines, trigonelline, stachydrine, homostachydrine (Thring et al., 2009). Amount of these secondary metabolites may changes a lot of times under the extreme conditions like high temperature and drought. Can be find the most resistible local alfalfa variety against the drought and other climate change effects (high temperature, high CO_2) by the examine the local alfalfa species in drought conditions. Additionally, the growth of all these species under the drought effects, nutritional content like dry weight, primal proteins, the products that produced from the alfalfa cultivated from growth under the climate change effects how will be efficient can find by the examine of these varieties under the climate change effects.

Dual (i) high CO_2 x temperature, (ii) high CO_2 x drought, (iii) temperature x drought) and triple combination (high CO_2 x temperature x drought) of climate change factors and their combinations influence are couldn't found in the literature. Although the studies conducted with alfalfa have only been done with drought, only heat or only high CO_2. The effects of all together will consist on a variety basis are not among the studies in the literature. In this sense, the study aims to consider the consequences of multiple climate change factors on local alfalfa plants. In the end, all these factors mentioned are directly or indirectly related to each other, and working with only one of these factors means that it will have little validity in practice. Hereby, examination of all these factors on the basis of variety/genotype will be more meaningful in use on behalf of land cultivation.

Therefore, the aim of this study is to discuss the possible effects of high atmospheric CO_2 and drought at different temperatures on local alfalfa varieties adapted to the climate conditions of Turkey.

2. Materials and Methods

The methodology of this study consist the literature review.

3. Results

As a result, water and food that are the two most important criteria for sustainable development areas endangered by climate change. The decrease of agrıcultural cultivation with the climate change effects is jeopardized the food safety of countries.

In the coming years, it is necessary to determine the reactions of alfalfa plants grown in Turkey against the above-mentioned possible negativities caused by climate change and possible solutions that can be produced against them. Because the photosynthetic response to high CO_2 is conditioned by interactions with other environmental factors such as temperature (as mentioned earlier, the increase in atmospheric CO_2 concentration is expected to be associated with increased air temperature with climate change), and other factors, two environmental factors (high CO_2 and temperature) to examine the interaction between simultaneous responses and adaptations to climate change and local varieties developed in our country and examine these varieties of plant breeding on behalf of the farmers will be very important.

Acknowledgement

The authors are acknowledge to Prof.Dr.Mustafa Avcı for his precious support.

References

- Almuhayawi, M. S., Hassan, A. H., Al Jaouni, S. K., Alkhalifah, D. H. M., Hozzein, W. N., Selim, S., ... & Khamis, G. (2020). Influence of elevated CO2 on nutritive value and health-promoting prospective of three genotypes of Alfalfa sprouts (Medicago Sativa). Food Chemistry, 340, 128147.
- Aranjuelo, I., Irigoyen, J. J., Nogués, S., & Sánchez-Díaz, M. (2009). Elevated CO2 and water-availability effect on gas exchange and nodule development in N2-fixing alfalfa plants. Environmental and Experimental Botany, 65(1), 18-26.
- Aranjuelo, I., Irigoyen, J. J., Perez, P., Martínez-Carrasco, R., & Sánchez-Díaz, M. (2005). The use of temperature gradient tunnels for studying the combined effect of CO2, temperature and water availability in N2 fixing alfalfa plants. Annals of Applied Biology, 146(1), 51-60.
- Aranjuelo, I., Irigoyen, J. J., Perez, P., Martinez-Carrasco, R., & Sanchez-Diaz, M. (2006). Response of nodulated alfalfa to water supply, temperature and elevated CO2: productivity and water relations. Environmental and Experimental Botany, 55(1-2), 130-141.
- Anderson B. (2016). Heat Effects on Alfalfa https://cropwatch.unl.edu/2016/heat-effects-alfalfa#:~:text=High%20night%2Dtime%20temperatures%20cause,tests%20low%2C%20blame%20the%20heat
- Dabanlı, İ., & Şen, Z. (2018). Precipitation projections under GCMs perspective and Turkish Water Foundation (TWF) statistical downscaling model procedures. Theoretical and Applied Climatology, 132(1), 153-166.
- Demiroğlu, G., & Avcioğlu, R. (2010). Bazı yeni baklagil yembitkileri çeşitlerinin Akdeniz iklim koşullarındaki performansları üzerinde bir araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 47(2), 151-159.
- Erice, G., Aranjuelo, I., Irigoyen, J. J., & Sánchez-Díaz, M. (2007a). Effect of elevated CO_2, temperature and limited water supply on antioxidant status during regrowth of nodulated alfalfa. Physiologia Plantarum, 130(1), 33-45.
- Erice, G., Irigoyen, J. J., Sánchez-Díaz, M., Avice, J. C., & Ourry, A. (2007b). Effect of drought, elevated CO_2 and temperature on accumulation of N and vegetative storage proteins (VSP) in taproot of nodulated alfalfa before and after cutting. Plant science, 172(5), 903-912.
- Flexas, J., Bota, J., Cifre, J., Mariano Escalona, J., Galmés, J., Gulías, J., ... & Medrano, H. (2004). Understanding down-regulation of photosynthesis under water stress: future prospects and searching for physiological tools for irrigation management. Annals of applied Biology, 144(3), 273-283.
- Gifford, R. M., Barrett, D. J., & Lutze, J. L. (2000). The effects of elevated [CO2] on the C: N and C: P mass ratios of plant tissues. Plant and Soil, 224(1), 1-14.
- Henning, F. P., Wood, C. W., Rogers, H. H., Runion, G. B., & Prior, S. A. (1996). Composition and decomposition of soybean and sorghum tissues grown under elevated atmospheric carbon dioxide (Vol. 25, No. 4, pp. 822-827). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Högy, P., Zörb, C., Langenkämper, G., Betsche, T., & Fangmeier, A. (2009). Atmospheric CO2 enrichment changes the wheat grain proteome. Journal of Cereal Science, 50(2), 248-254.

- IPCC (2014). Climate change 2014: synthesis report. In: Core Writing Team, Pachauri, R.K., Meyer, L.A. (Eds.), Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva 151.
- Janmohammadi, M., Dezfuli, P. M., & Sharifzadeh, F. (2008). Seed invigoration techniques to improve germination and early growth of inbred line of maize under salinity and drought stress. Gen. Appl. Plant Physiol, 34(3-4), 215-226.
- Koller, M., & Saleh, H. M. (2018). Introductory chapter: an introduction to trace elements. In trace elements-human health and environment. IntechOpen.
- Lawlor, D. W., & Cornic, G. (2002). Photosynthetic carbon assimilation and associated metabolism in relation to water deficits in higher plants. Plant, cell & environment, 25(2), 275-294.
- Massiot, G., Lavaud, C., Le Men-Olivier, L., Van Binst, G., Miller, S. P., & Fales, H. M. (1988). Structural elucidation of alfalfa root saponins by mass spectrometry and nuclear magnetic resonance analysis. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (12), 3071-3079.
- Meinshausen, M., Smith, S. J., Calvin, K., Daniel, J. S., Kainuma, M. L. T., Lamarque, J. F., ... & Thomson, A. G. J. M. V. (2011). The RCP greenhouse gas concentrations and their extensions from 1765 to 2300. Climatic change, 109(1-2), 213.
- NOAA (2011). NOAA Study: Human-caused Climate Change a Major Factor in More Frequent Mediterranean Droughts. (Ziyaret edilen tarih: 25/06/2020). https://psl.noaa.gov/news/2011/102711.html
- Oleszek, W., & Jurzysta, M. (1986). Isolation, chemical characterization and biological activity of alfalfa (Medicago media Pers.) root saponins. Acta Societatis Botanicorum Poloniae, 55(1), 23-33.
- Oleszek, W. (1988). Solid-phase extraction-fractionation of alfalfa saponins. Journal of the Science of Food and Agriculture, 44(1), 43-49.
- Özdemir, Serkan, Kürşad ÖZKAN, and M. E. R. T. Ahmet. "Ekolojik Bakış Açısı İle İklim Değişimi Senaryoları." Biyolojik Çeşitlilik ve Koruma 13.3: 361-371.
- Rogers, A., Gibon, Y., Stitt, M., Morgan, P. B., Bernacchi, C. J., Ort, D. R., & Long, S. P. (2006). Increased C availability at elevated carbon dioxide concentration improves N assimilation in a legume. Plant, Cell & Environment, 29(8), 1651-1658.
- Sanz-Sáez, Á., Erice, G., Aranjuelo, I., Nogués, S., Irigoyen, J. J., & Sánchez-Díaz, M. (2010). Photosynthetic down-regulation under elevated CO_2 exposure can be prevented by nitrogen supply in nodulated alfalfa. Journal of Plant Physiology, 167(18), 1558-1565.
- Thring, T. S., Hili, P., & Naughton, D. P. (2009). Anti-collagenase, anti-elastase and anti-oxidant activities of extracts from 21 plants. BMC complementary and alternative medicine, 9(1), 1-11.
- Wissuwa, M., Smith, S. E., & Ottman, M. J. (1997). Crown moisture and prediction of plant mortality in drought-stressed alfalfa. Irrigation Science, 17(2), 87-91.
- Ziska, L. H. (2008). Rising atmospheric carbon dioxide and plant biology: the overlooked paradigm. DNA and Cell Biology, 27(4), 165-172.

Air Pollution Status in Antalya (Turkey) before and during COVID-19 Pandemic in terms of PM10 and SO_2

Kemal Ulusoy, Neslihan Doğan Sağlamtimur
Nigde Omer Halisdemir University
Engineering Faculty, Department of Environmental Engineering
51240, Nigde, Turkey
nds@ohu.edu.tr

Abstract: Coronavirus is one of the most important pathogens causing upper respiratory tract infections. COVID-19 virus from coronavirus family was released in Wuhan, Hubei Province of China and affected the whole world in a short time, and consequently declared as a pandemic by the World Health Organization (WHO) in March 2020. To deal with this pandemic, several measures have been taken by local governments and policymakers. Many decisions have been implemented such as curfew, distance education, and working model, lockdown, transition to shift system in industrial institutions and organizations. The decisions taken have not only affected the epidemic but also environment. Air pollution and quality status have become one of the most crucial issues evaluated with the epidemic.

In this study, air pollution status in Antalya (Turkey) before and during COVID-19 pandemic period (December 2019-February 2021) was issued. Trends in PM10 (particulate matter) and SO2 in this period were examined on a seasonal basis. In the study, data of Antalya city centre air monitoring station were used. The lowest PM10 emission was found in the range of 17.14-63.15 µg/m3 in summer when tourism activities and population are the highest. The lowest SO2 emission was observed in the spring of 2020 in the range of 0.77-4.94 µg/m3. In this study, it was found that COVID-19 restrictions led to a decrease in PM10 and SO2 emissions in Antalya. The study addresses an environmentally positive aspect of the COVID-19 problem in terms of air pollution.

Keywords: Air pollution, Coronavirus, COVID-19, Environment, PM10, SO2.

1. Introduction

One of the most common diseases in the world is upper respiratory tract infections. Respiratory diseases are known to be caused by viruses. Coronavirus is also in this class. Coronaviruses, which usually cause diseases at the level of the common cold, have shown the world that they can cause more life-threatening diseases, as they are today. The coronavirus, which affected the whole world in a short time, was declared as a pandemic by the World Health Organization (WHO) on March 11, 2020. WHO had made the assessment that COVID-19 can be characterized as a pandemic. And then, they announced that we have never before seen a pandemic sparked by a coronavirus. This is the first pandemic caused by a coronavirus (WHO, 2020).

Restrictions in Turkey started to be implemented in special groups such as people who are over 65 and under 20 years old at the beginning. Afterwards, a weekend curfew has been implemented in 30 metropolitan cities (Adana, Ankara, Antalya, Aydın, Balıkesir, Bursa, Denizli, Diyarbakır, Erzurum, Eskişehir, Gaziantep, Hatay, İstanbul, İzmir, Kahramanmaraş, Kayseri, Kocaeli, Konya, Malatya, Manisa, Mardin, Mersin, Muğla, Ordu, Sakarya, Samsun, Şanlıurfa, Tekirdağ, Trabzon and Van) and in Zonguldak, where upper respiratory diseases are frequently seen, as a result of the

increase in the pace of the epidemic on a country basis and the increase in the number of cases (T.R. Ministry of Interior, 2020; Ulusoy and Doğan-Sağlamtimur, 2021).

The increase in the number of cases brought along many questions and hypotheses. Air pollution has been one of the most crucial issues that have started to be discussed with the pandemic. Industrialization and fossil fuel use in transportation and heating are the main causes of air pollution. With the COVID-19 measures, the air pollution problem has had an echo all over the world and many studies have been conducted (Adams, 2020; Briz-Redón et al., 2021; Wu et al., 2020; Ginzburg et al., 2020; Ulusoy and Doğan-Sağlamtimur, 2021).

In this study, Antalya city centre air monitoring station data were used. Depending on the seasonal cycle, PM10 and SO_2 were evaluated in Antalya (Turkey) between December 2019 and February 2021.

2. Material and Method

Antalya is located at the southern side of Turkey (Figure 1). The surface area of the city is 20.177 km^2. It is the fifth most populous city in Turkey. At the end of 2020, the population of this province reached to 2.548.308. Tourism, trade, and agriculture are important components of the economy of Antalya, and industrial activities are among the activities that have recently developed (Antalya Metropolitan Municipality, 2021).

COVID-19 has economically affected many industries. The tourism sector comes first among these sectors. Antalya known as "capital of tourism" in Turkey takes a large part of its income from tourism activities. In this study, Antalya was selected as the sample city to examine the effect of decreasing tourism activities due to COVID-19 on air pollution.

Antalya has moved away from its "capital of tourism" image in the pandemic period due to COVID-19 measures. In 2019, 15.280.763 tourists visited Antalya however this number decreased to 3.444.426, 5 times less tourists compared to 2019 numbers (ALTID, 2021).



Figure 1. The map indicated the location of Antalya in Turkey

(Maps Antalya, 2021)

Particulate matter (PM) is considered one of the harmful pollutants in the air emitted from biogenic and anthropogenic sources or caused by atmospheric reactions. PM10, which is an important air pollutant, refers to PM passing through a permeable entrance with 10 μm aerodynamic diameter defined by EN 12341 with 50% efficiency (T.R. Presidential Legislation Information System, 2008). PM10 and SO_2, which cause many unhealthy effects on human health, are pollutants that can cause upper respiratory diseases.

Table 1. Pollutant parameters and health effects

(T.R. Ministry of Environment and Urbanization, 2021)

Pollutant	Main Source	Health Effects
PM10	Industry, fuel combustion, agriculture and secondary chemical reactions	Cancer, heart problems, respiratory diseases
SO_2	Vehicle emissions, energy production-distribution and high temperature combustion processes	Eye and respiratory diseases, acid rains

PM10 and SO_2 data of the Antalya city centre air monitoring station used in this study were obtained through the Online Continuous Monitoring Center of the Ministry of Environment and Urbanization. A time-series data systematics was used as a method in the study.

3. Results

In winter season of 2020, PM10 and SO_2 emission ranges are given in

Table . While the emission of PM10 was in the range of 13.41-176.79 μg/m^3, the SO_2 emission range was determined as 1.57-8.47 μg/m^3. The highest emission values during the study period for PM10 and SO_2 were observed in this season.

Table 2. PM10 and SO_2 emission values for the winter season of 2020

Values/Parameters	PM10 (μg/m^3)	SO_2 (μg/m^3)
Max	176.79	8.47
Avg	53.09	3.67
Min	13.41	1.57

PM10 and SO_2 emission ranges in spring season of 2020 are given in Table . While the emission of PM10 was in the range of 10.93-97.23 μg/m^3, the SO_2 emission range was determined as 0.77-4.94 μg/m^3.

Table 3. PM10 and SO_2 emission values for the spring season of 2020

Values/Parameters	PM10 (µg/m^3)	SO_2 (µg/m^3)
Max	97.23	4.94
Avg	38.35	1.99
Min	10.93	0.77

PM10 and SO_2 emission ranges in summer season of 2020 are given in Table 4. While the emission of PM10 was in the range of 17.14-63.15 µg/m^3, the SO_2 emission range was determined as 1.12-6.79 µg/m^3. In this season, the lowest emission range was observed for both pollutants.

Table 4. PM10 and SO_2 emission values for the summer season of 2020

Values/Parameters	PM10 (µg/m^3)	SO_2 (µg/m^3)
Max	63.15	6.79
Avg	44.78	2.75
Min	17.14	1.12

PM10 and SO_2 emission ranges in autumn season of 2020 are given in Table 5. While the emission of PM10 was in the range of 23.06-86.53 µg/m^3, the SO_2 emission range was determined as 1.36-5.70 µg/m^3. It was determined that there was an increase in the PM10 and SO_2 emission values in this season.

Table 5. PM10 and SO_2 emission values for the autumn season of 2020

Values/Parameters	PM10 (µg/m^3)	SO_2 (µg/m^3)
Max	86.53	5.70
Avg	47.77	2.98
Min	23.06	1.36

PM10 and SO_2 emission ranges in winter season of 2021 are given in Table 6. While the emission of PM10 was in the range of 13.48-94.09 µg/m^3, the SO_2 emission range was determined as 2.71-7.16 µg/m^3. In the winter of 2021, a decrease is observed in the emission ranges compared to the winter of 2020.

Table 6. PM10 and SO_2 emission values for the winter season of 2021

Values/Parameters	PM10 (µg/m^3)	SO_2 (µg/m^3)
Max	94.09	7.16
Avg	46.16	4.24
Min	13.48	2.71

4. Discussion and Conclusion

PM10 emission values changed in the range of 13.41-176.79 µg/m^3 and 13.48-94.09 µg/m^3, respectively, during the winter seasons of 2020 and 2021, which are the beginning and end of the study. The lowest PM10 emission was found in the range of 17.14-63.15 µg/m^3 in summer when tourism activities and population are the highest. The graph of PM10 emission values is given in Figure 3.

When the PM10 trend is analysed comparatively in the winter season of 2020 and 2021, it shows a downward trend. The main reason for this trend is the decrease in tourism activities. Antalya is a city that hosts tourist in all seasons. The Mediterranean climate seen in the city is very suitable for this situation. However, the decrease in the trend can be explained by the decrease in the number of tourists coming to the city due to the COVID-19 restrictions.

When PM10 emissions are compared in the 2020 and 2021 winter seasons, it is seen that there is a 13% reduction in average emission values.

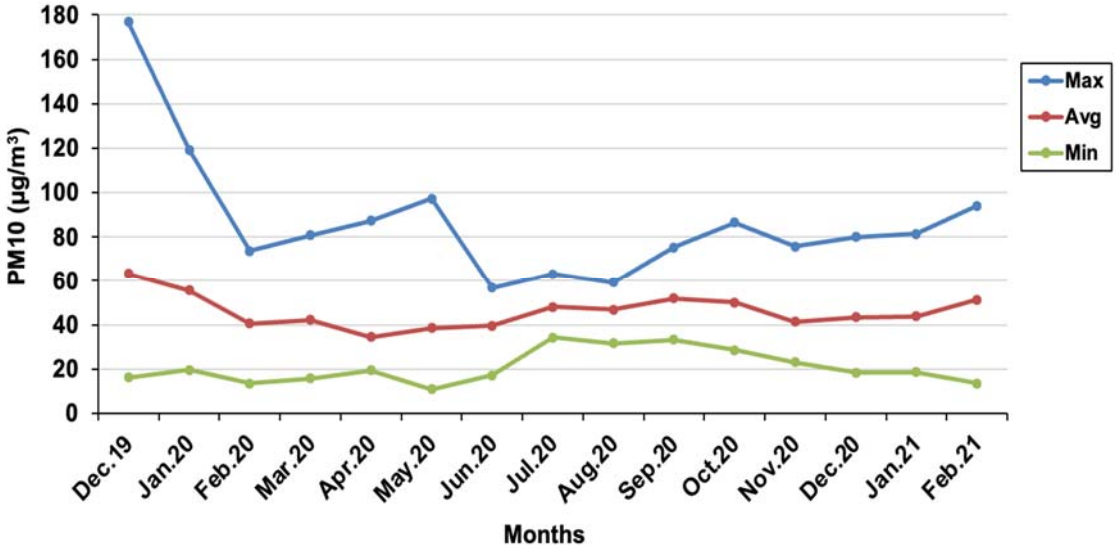


Figure 3. Monthly Emission Values (PM10)

SO_2 emission values were released in the range of 1.57-8.47 µg/m^3 and 2.71-7.16 µg/m^3, respectively during the winter seasons of 2020 and 2021. The lowest SO_2 emission was observed in the spring of 2020 in the range of 0.77-4.94 µg/m^3. The graph of SO_2 emission values is given in Figure 4.

There is an increasing trend in SO_2 emissions in the winter season of 2021. The upward trend is thought to be due to the increase in domestic fossil fuel use, personal/private car use and fuel consumption. The realization of the energy recovery-based combustion process, which is the main source of SO_2 emissions, is the primary reason for the increasing trend.

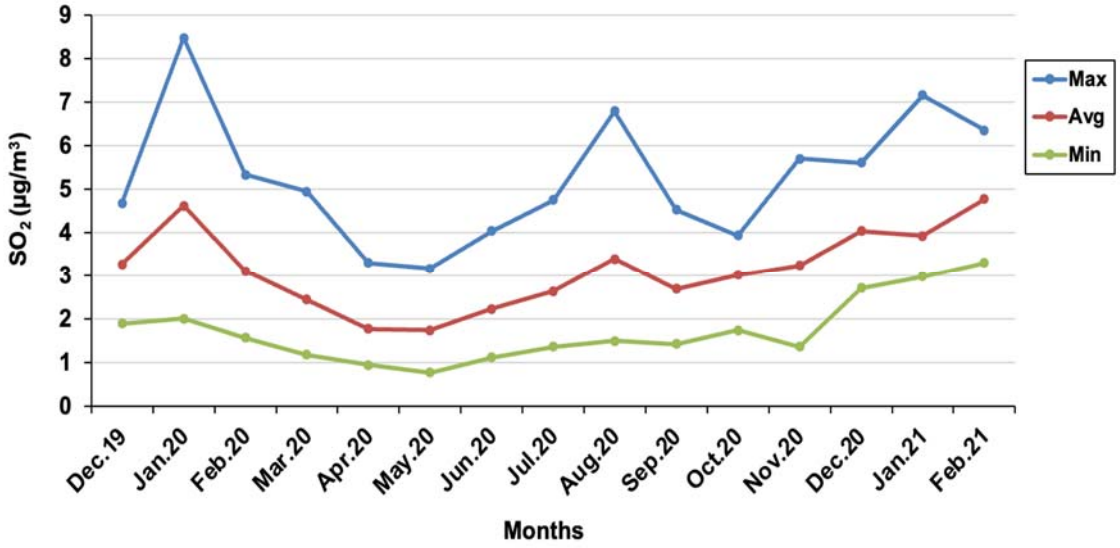


Figure 4. Monthly Emission Values (SO_2)

Pollutants were examined with the time-series data systematic method and evaluated according to the Air Quality Index. The data of the index is given in Table 7.

Table 7. Air Quality Index

(T.R. Ministry of Environment and Urbanization, 2021)

Index	Air Quality Index (AQI)	SO_2 (1 Hour Avg.)	PM10 (24 Hours Avg.)
Good	0-50	0-100	0-50
Moderate	51-100	101-250	51-100
Unhealthy for sensitive groups	101-150	251-500	101-260
Unhealthy	151-200	501-850	261-400
Very Unhealthy	201-300	851-1100	401-520
Hazardous	301-500	>1101	>521

Air quality is found to be in the good level in terms of SO_2 during the studying period in Antalya. While PM10 is evaluated in unhealthy air quality in the winter season of 2020, air quality has increased to a moderate level in the winter season of 2021. When air pollution and quality are examined, it is seen that COVID-19 measures have positive effects. Nevertheless, it still poses a risk, and additional measures are recommended.

It is recommended to make regulations especially in greenhouse cultivation activities in Antalya and on the use of fossil fuels in Kepez district. According to this, it is predicted that the recommendations given below will decrease PM10 emissions and increase air quality.

- Pelletizing greenhouse residues and using them as fertilizers,
- Reducing the fossil fuel consumption, which will be used to feed the air emissions resulting from burning greenhouse residues back to the greenhouse and to heat the greenhouse, by using a closed-circuit system,
- Encouraging the use of natural gas in Kepez district.

In a sum, it is a fact that the decrease in tourism has positive effects on the city in terms of air pollution as it decreased energy need of the city, the emissions resulting from anthropogenic activities, transportation due to tourism.

References

- Adams, M.D. (2020). Air Pollution in Ontario, Canada during the COVID-19 State of Emergency. Science of the Total Environment, 742, 140516.
- ALTID (Alanya Touristic Hoteliers Association-Alanya Turistik İşletmeciler Derneği) (2021). Antalya Ziyaretçi Sayıları 2015-2020. (https://www.altid.org.tr/bilgi-hizmetleri/antalya-ziyaretci-sayilari-2015-2020/) Accessed 16 May 2021. In Turkish.
- Antalya Metropolitan Municipality (2021). COVID-19 Bilgilendirme (https://www.antalya.bel.tr/BilgiEdin/ekonomi) Accessed 16 May 2021. In Turkish.
- Briz-Redón, Á., Belenguer-Sapiña, C., Serrano-Aroca, Á. (2021). Changes in Air Pollution during COVID-19 Lockdown in Spain: A Multi-City Study. Journal of Environmental Sciences, 101, pp. 16-26.
- Budak, F, Korkmaz, Ş (2020). COVID-19 Pandemi Sürecine Yönelik Genel Bir Değerlendirme: Türkiye Örneği. Sosyal Araştırmalar ve Yönetim Dergisi, 1, ss. 62-79.
- Ginzburg, A.S., Semenov, V.A., Semutnikova, E.G., Aleshina, M.A., Zakharova, P.V., Lezina, E.A. (2020). Impact of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Moscow. Doklady Earth Sciences, 495(1), 862-866.
- Maps Antalya (2021). Antalya Location Map. (https://maps-antalya.com/antalya-location-map). Accessed 16 May 2021.
- T.R. Presidential Legislation Information System (2008). Air Quality Assessment and Management Regulation.
- (http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=hava%20kalitesi) Accessed 16 May 2021. In Turkish.
- T.R. Ministry of Environment and Urbanization, (2021). Air Quality Monitoring System (https://sim.csb.gov.tr/Home/HKI?baslik=HAVZA%20%C4%B0ZLEME%20S%C4%B0STEM%C4%B0) Accessed 16 May 2021. In Turkish.
- T.R. Ministry of Interior (2020). 17-19 Nisan Tarihleri Arasında 30 Büyükşehir ve Zonguldak İl Sınırları İçerisinde Sokağa Çıkma Yasağı. (https://www.icisleri.gov.tr/17-19-nisan-tarihleri-arasinda-30-buyuksehir-ve-zonguldak-il-sinirlari-icerisinde-sokaga-cikma-yasagi) Accessed 16 May 2021. In Turkish.
- Ulusoy, K., Doğan-Sağlamtimur, N. (2021). COVID-19 sorunu öncesi ve sırasında Kahramanmaraş'ta (Türkiye) partikül madde (PM10) özelinde hava kirliliği durumu. Sosyal Bilimlerde COVID-19 Salgını: Dönemler ve Değişim Dinamikleri, Konya, Türkiye: Literatürk Academia Basımevi, ss. 209-217.

- Wikipedia (2021). Antalya Province. (https://en.wikipedia.org/wiki/Antalya_Province) Accessed 16 May 2021.
- WHO (World Health Organisation) (2020). WHO Director-General's Opening Remarks at the Media Briefing on COVID-19 - 11 March 2020. (https://www.who.int/director-general/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020) Accessed 16 May 2021.
- Wu, X., Nethery, R.C., Sabath, M.B., Braun, D., Dominici, F., (2020). Air Pollution and COVID-19 Mortality in the United States: Strengths and Limitations of an Ecological Regression Analysis. Science Advances, 6, pp. 1-6.

Mikroplastiklerin Biyodegredasyonu ve Çevresel Yönleri

Özgecan Madenli[1], Ceyhun Akarsu[2] , Ece Ümmü Deveci[1]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye
[2]Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye
ozgemadenli@gmail.com, ceyhunakarsu@hotmail.com.tr, ecedeveci@gmail.com

Özet: Antropolojik faaliyetler sonrası oluşan makro ve mikro plastikler kontrollü bir şekilde uzaklaştırılmadığında kara ortamından sonra denizlere kadar makro plastikler kademeli olarak parçalanarak mikro ve nano plastiklere dönüşmektedirler. Mikroplastiklerin (MP) dağılımı, izlenmesi, taşınımı gibi konularda birçok çalışmalar son 10 yıldır yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Bu çalışmaların genel sonucunda MP'lerin her yerde olduğunu kanıtlanmıştır. Fakat MP'lerin mikroorganizmalarla etkileşimi konusunda sınırlı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada MP'lerin bakteri, fungus tarafından biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyofilm oluşumunun degradasyon üzerine etkileri ve çevresel süreçleri ele alınarak yapılan çalışmalar üzerinden tartışılmıştır. Ayrıca MP'lerin biyolojik olarak parçalanabilmesi ile yüzeyde gelişen hidrofobiklik, mekanik stabilitesinin bozulması ve mikrobiyal nütrient kaynağı gibi özellikler kazanması sayesinde MP'lerin iyileştirilmesinde ve gideriminde biyoteknolojik bir çözüm sunabilir.
Anahtar Kelimeler: Mikroorganizma, Mikroplastik (MP), Biyodegradasyon, Biyofilm

1. Giriş

Plastik, malzeme dünyasının vazgeçilmez bir parçasıdır. Plastiğin dayanıklı, hafif ve uygun maliyetli olması nedeniyle her sektörde geniş çapta kullanımı yaygındır (Chae and An, 2018). Dünya genelinde plastik üretimi her geçen gün katlanarak artmaktadır. Fakat plastiğin üretiminden tüketimine kadar kontrolünün sağlanması ekosistemlerde plastik kirliliğine sebep olmaktadır. Dünyada plastik atık kirliliğini oluşturan antropojenik faaliyetlerdir. Plastik atıkların kimyasal açıdan doğada parçalanması zordur. Ancak dış etmenler sonucu fiziksel parçalanma (mineralizasyon) daha kolaydır. Tanecik boyutu 5 mm'den küçük parçacıklara ayrılan plastikler, mikroplastik (MP) olarak adlandırılır (Thompson et al., 2004; Zhang et al., 2017). MP'ler hava, toprak, deniz tabanları ve kuzey kutbu gibi küresel çapta her ekosistemde bulunabilmektedir (Van Cauwenberghe and Janssen, 2014; Eerkes-Medrano, Thompson and Aldridge, 2015).



Şekil 1. Ekosistemde makro ve mikro plastik taşınımı

MP'lerin taşınımı ile son ulaştıkları ekosistem denizler olması nedeniyle deniz ekolojisine yönelik endişeler artmaktadır (Eriksen et al., 2014). Son yıllarda deniz ekosisteminde MP kirliliği ile ilgili yapılan çok sayıda çalışmalar mevcuttur. WWF'ninn yaptığı bir açıklama Akdeniz'deki atıkların %95'ini plastik maddeler oluştuğu, Akdeniz'de yaşayan 134 tür deniz canlısı plastik atıkları yediği ve Akdeniz'de bir kilometre karede 5 milimetreden küçük boyutunda 1,25 milyon plastik parça bulunduğu açıklanmıştır (WWF, 2018). Diğer başka bir kaynağa göre 2050 yılına kadar deniz canlılarından fazla plastiğin denizlerde olacağı tahmin edilmektedir (Gatehouse Jonathon, 2019). Ancak plastiklerin makro, mikro ve nano boyutlarda türlerine göre ekosistem içindeki değişimleri net bir şekilde bilinmemektedir. Yapılan araştırmalarda denizlerde bulunan MP'ler ile ilgili çalışmalar incelendiğinde denizlerde farklı plastik türlerinde özellikle polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC) türünden MP'ler olduğu görülmektedir (Engler, 2012). Su ekosistemindeki farkı MP türleri, organik maddeler, inorganik maddeler ve mikroorganizmalar ile etkileşime girebilmektedir (Ogata et al., 2009). MP'ler, toksik kirleticiler için taşıyıcı görevi gören yeni ortaya çıkan kirleticilerdir. MP'ler organik ve inorganik maddelerle etkileşime girdiklerinde bir adsorpsiyon davranışı göstererek sudaki toksik kirleticileri gözeneklere taşınmaktadır (Brennecke et al., 2016). Vektörel davranış gösteren toksik MP'ler deniz canlıları tarafından yutulabilmektedir ve besin zincirine dâhil olabilmektedir. Fakat deniz biyotasındaki etkisi ve besin zincirindeki potansiyel birikme kapasitesi üzerine kapsamlı çalışmalar bulunmamaktadır (Botterell et al., 2019). Ayrıca MP'lerin giderimi ve iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların etkinliği de belirsizliğini sürdürmektedir(Sun et al., 2019). MP kirliliğini azaltma yöntemleri içerisinde mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak bozunabileceği literatürde rapor edilmiştir (Krueger, Harms and Schlosser, 2015). MP'ler, mikroorganizmalar (bakteriler, mantarlar, algler) tarafından parçalanılarak fiziksel ve kimyasal değişime uğrayabilmektedir. Bunun yanında bazı mikroorganizmalar plastik yapı üzerine yapıştıklarında biyofilm oluşturarak biyo bozunumu da gerçekleşebilmektedir. Plastik yapının üzerinde oluşan biyofilm içeriği çeşitli mikrobiyal kolonizasyonları içermektedir. Biyofilm içeriği ise mikroorganizmalardan salgılanan ve EPS olarak adlandırılan hücre dışı polimerik maddelerden oluşmaktadır (Tu et al., 2020). Biyofilm oluşumu, mikrobiyal bağlanma ile EPS'nin salgılanmasını ve mikroorganizmaların çoğalmasını sağlamaktadır. Biyofilm destekli biyodegradasyon ile MP'lerin biyodegradasyonu doğal ekosistem de plastik kirliliğinin giderilebilmesi için umut verici ve çevresel açıdan güvenli bir yol olacağı bildirilmiştir (Tarafdar et al., 2021). Tüm bilgiler mevcut olsa da mikroorganizmalar ve MP'ler arasındaki etkileşimi henüz net değildir. Bu bildiri ile MP'lerin biyolojik olarak parçalanması ile ilgili literatür çalışmaları özetlenerek MP'lerin bozunmaları için öngörüler ve araştırma yönlerinin ayrıntılı tartışılması amaçlanmaktadır.

2. Mikroplastiklerin Biyodegredasyonunda Kullanılan Mikroorganizmalar

Farklı ortamlarda MP'lerin parçalanması, fizikokimyasal ve biyolojik bozunma faktörleri birbirine entegre bir işlemdir (Ammala et al., 2011). MP'ler mikrobiyal kolonizasyonun oluşmasında bir destek materyali sunarken aynı zamanda mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. MP'lerin biyodegredasyonunda çeşitli ortamlardan birçok mikroorganizma türü izole edilmiştir. Burada MP'lerin

biyolojik bozunmasında etkin rolü olan bakteri, fungus ve biyofilm destekli bozunmalar incelenerek rapor edilmiştir.

2.1. Mikroplastiklerde Bakteriyel Biyodegredasyon

Bakteriler biyolojik bozunmada önemli bir gruptur. Ayrıca tüm mikroorganizma türleri içerisinde hızlı çoğalabilen ve en bol olan topluluktur. Bakteriler farklı karakterizasyondaki kirleticilerin ayrıştırılmasında yetenekleri sayesinde atıksu arıtımı, biyo – ürün üretimi gibi pek çok bilimsel çalışmada kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, MP'lerin parçalanmasında da kullanılan birçok bakteri çamur ve atıksudan izole edilmiştir. (Auta et al., 2018) yaptığı çalışmada, Bacillus sp. ve Rhodococcus sp. bakterilerini izole ederek PP MP türünün biyolojik bozunmasını, bakterinin tepkisini ve mekanizmasını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada 40 günlük inkübasyon süresinden sonra Rhodococcus sp. suşunda PP ağırlık kaybı % 6.4 iken Bacillus sp. suşunda PP ağrılık kaybı % 4.0 olarak rapor edilmiştir. Ayrıca PP yüzeyinde düzensizlikler ve gözenekler gözlendiği de kanıtlanmıştır. Auta ve ark.(2018) yaptıkları çalışmada mikrobiyal büyüme kinetiği ile bakteri izolatlarını MP'lerin bozunmasında bir araç olarak kullanılabilirliği vurgulanmıştır.(Auta, Emenike and Fauziah, 2017) yaptıkları bir diğer çalışmada ise farklı bir ortamdan izole edilen Bacillus cereus ve Bacillus gottheilii türlerinin PE, PET, PP ve PS MP'lerini parçalama potansiyelleri rapor edilmiştir. (Auta, Emenike and Fauziah, 2017) 40 günlük inkübasyon süreside PE'nin %6.2, PET'in %3.0, PP'nin %3.6 ve PS'nin %5.8 oranlarında ağırlık kaybına uğradığını bildirerek MPlerin remediyasyonunda potansiyel bir yöntem olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca Bacillus cereus ve Bacillus gottheilii türleri MP'leri parçalamanın yanında MP'lerin fonksiyonel gruplarınında değiştiği incelenmiştir. Literatürde yapılan çoğu çalışmalarda Bacillus sp. türü kullanılmıştır. MP'lerin parçalanmasında çok az sayıda farklı mikroorganizma türü rapor edilmiştir. (Kim et al., 2017) tarafından yapılan çalışmada arıtma çamurundan Pseudomonas türü izole edilerek polilaktik asidin (PLA) MP türünün biyolojik olarak parçalanması bildirilmiş fakat herhangi bir ağırlık kaybı rapor edilmemiştir. Literatürde MP'lerin parçalanmasında çok az sayıda bakteri türü kullanılmıştır. Kullanılan bakteri türlerinde ise ağırlık kayıpları çok azdır. Tüm bunların yanı sıra inkübasyon süreleri de uzun olduğu gözlemlenmektedir. Bilimsel çalışmaların geliştirilmesi için yeni bakteri suşlarının izole edilmesi, optimum çalışma koşulları geliştirilmesi ihtiyacı gözlenmektedir.

2.2. Mikroplastiklerde Fungal Biyodegredasyon

Mikrobiyal toplulukta yer alan funguslar da MP'lere tutunma ve MP'leri kullanma potansiyeline sahiptir (Brunner et al., 2018). Funguslar MP'leri parçalayarak plastiklerin fonksiyonel gruplarında da değişikliğe uğratarak MP'lerin hidrofobikliğini azaltabilmektedir. Ek olarak funguslar maddelerin dönüşümünü de desteklemektedir (Brunner et al., 2018).

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde bakterilerde farklı türde suşlar bulunmazken funguslarda da yapılan çalışmalar çok kısıtlıdır. (Volke-Seplveda et al., 2002) yaptıkları çalışmada Aspergillus niger ve Penicillium pinophilum türlerini termofilik ortamda 31 ay boyunca düşük yoğunluklu polietilen (TO-LDPE) parçalanma potansiyelini gözlemleyerek, Aspergillus niger türünde %0.57, Penicillium pinophilum

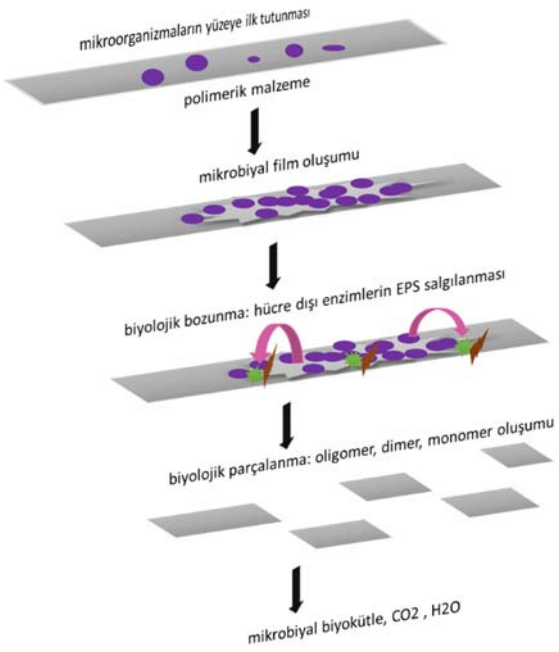
türünde ise %0.37 ağırlık kaybına uğradığı rapor etmiştir. (Sangeetha Devi et al., 2015) yaptıkları çalışmada deniz kıyılarındaki polietilen plastiklerden Aspergillus tubingensis ve Aspergillus flavus izole ederek in vitro koşullarda yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) fungal bozunmasını incelemiştir. Bu çalışmada 30 günlük inkübasyon süresinde Aspergillus tubingensis türünde HDPE'ni ağırlık kaybı %6.02 iken Aspergillus flavus türünde %8.51 olarak bildirilmiştir. Fungusların MP'lerde biyo bozunma yetenekleri in vitro şartlar altında daha yüksek olduğu görünmektedir. Ayrıca yapılan fungal biyo bozunma çalışmalarında daha çok ortamda büyüme gözlenmiş fakat MP'lerde belirgin bir ağırlık kaybı gözlemlenmediği dikkat çekmektedir (Russell et al., 2011). İncelenen çalışmalara göre küf mantarlarının bakterilere göre MP'leri parçalama yeteneklerinin daha fazla olduğunun göstergesidir. Ayrıca yine bakterilere göre daha kısa inkübasyon süresi de dikkat çekmektedir. (Paço et al., 2017)' e göre fungal biyo bozunmalar MP'lerin ekosistemlerdeki etkilerini azaltmayı hedefleyecek yeni gelişmelerin önünü açacağı bildirilmiştir.

2.3. Mikroplastiklerin Biyofilm Destekli Biyodegredasyon

Su ortamlarında MP'ler mikroorganizmalar ile temas edebilmekte ve yüzeylerine yapışabilmektedir. Algler, bakteriler, mantarlar, protistler dâhil olmak üzere farklı mikroorganizmalar MP'lerin yüzeyinde biyofilm oluşturabilmektedirler (Brunner et al., 2018). Ayrıca MP'lere yapışan mikroorganizmalar MP'leri ve yüzeyindeki kirlilikleri substrat olarak kullanmaktadır. Aşamalı olarak ilerleyen adımlarda MP'lerin yüzeyinde biyofilm oluştururken salgıladıkları metabolik enzimler ve yan ürünler MP'lerde yapısal bozunmalara sebep olabilmektedir (Tarafdar et al., 2021). Sonrasında biyolojik kaynaklı enzimler MP'lere ve yüzeyindeki maddelere karşı tepki göstererek MP'te mekanik stabilite kaybına yol açabilmektedir. Son adımda ise enzimler sayesinde MP'lerin ayrışmasına hatta daha fazla kullanılmasına yol açabilmektedir (Flemming, 1998). MP'lerin biyofilm destekli parçalanması mantar ve bakteriye göre daha karmaşıktır. Bakteri ve mantara göre farklı davranışsal sergilemesi mikroplastiği bozunma ürünlerinde de farklılık gösterebileceği düşünülmektedir. Bu aşama da kontrollü deneyler ve yan ürünlerde tespitlerin önemli olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca bu konuda literatürde eksiklikler ve açıklıklar olduğu gözlemlenmiştir.

3. Sonuç

MP kirliliği küresel çapta endişe veren bir çevresel problemdir. MP'lerin iyileştirilmesi ve giderilmesi için farklı çalışmaların yanında mikrobiyal bozunma ile yeni bir çözüm yolu olarak görülebileceği düşünülmektedir. Bu bildiri MP'lerin biyolojik olarak parçalanabileceğine ilişkin literatürde yapılan çalışmaları incelemektedir. Farklı ortamlardan izole edilen mikroorganizmaların mekanizmaları ve davranışsal değişiklikleri incelenmesi çalışmalarda belirtilmiştir.



Şekil 2. Biyofilm destekli MP biyodegradasyonu

Genel olarak araştırma sonuçları değerlendirildiğinde aşağıdaki tespitlere ulaşılmıştır. Bunlar;

1) MP'lerin biyobozunurluklarının tespit edilmesinde kullanılan yöntemlerin geliştirilmesi ve bozunma sonrası oluşan yan ürünlerin standartlaştırılmış metotlar ile analiz edilebilmesi gerekmektedir. Bu şekilde biyolojik bozunma süreçleri gerçek zamanlı olarak takip edebilmek ve araştırmak mümkün olabilecektir.
2) MP'lerin biyobozunması üzerine gerçekleştirilen çalışma sayısının arttırılarak optimum bozunma koşulların belirlenmesine yönelik daha çok verinin elde edilmesi gerekmektedir
3) MP'ler tarafından kirletilen ortamların çeşitliliği göz önünde bulundurularak MP'lerin aerobik mikroorganizmalar tarafından bozunmasının incelenmesine yönelik çalışmalara ihtiyaç vardır.
4) MP'lerin degredasyonu ile ilgili mekanizmaların belirlenmesi hususunda multidisipliner çalışmalara ağırlık verilmelidir. Bununla birlikte ortamdaki MP'lerin daha yüksek verimlerle bozunması için fonksiyonel mikrobiyal ajanların geliştirilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

- Ammala, A. et al. (2011) An overview of degradable and biodegradable polyolefins, Progress in Polymer Science (Oxford). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002.
- Auta, H. S. et al. (2018) 'Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by Bacillus sp. and Rhodococcus sp. isolated from mangrove

sediment', Marine Pollution Bulletin. Elsevier, 127(April 2017), pp. 15–21. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.11.036.

- Auta, H. S., Emenike, C. U. and Fauziah, S. H. (2017) 'Screening of Bacillus strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation', Environmental Pollution, 231, pp. 1552–1559. doi: 10.1016/j.envpol.2017.09.043.
- Botterell, Z. L. R. et al. (2019) 'Bioavailability and effects of microplastics on marine zooplankton: A review', Environmental Pollution. Elsevier Ltd, 245(2019), pp. 98–110. doi: 10.1016/j.envpol.2018.10.065.
- Brennecke, D. et al. (2016) 'Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment', Estuarine, Coastal and Shelf Science, 178, pp. 189–195. doi: 10.1016/j.ecss.2015.12.003.
- Brunner, I. et al. (2018) 'Ability of fungi isolated from plastic debris floating in the shoreline of a lake to degrade plastics', PLoS ONE, 13(8), pp. 1–14. doi: 10.1371/journal.pone.0202047.
- Van Cauwenberghe, L. and Janssen, C. R. (2014) 'Microplastics in bivalves cultured for human consumption', Environmental Pollution. Elsevier Ltd, 193, pp. 65–70. doi: 10.1016/j.envpol.2014.06.010.
- Chae, Y. and An, Y. J. (2018) 'Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review', Environmental Pollution. Elsevier Ltd, 240, pp. 387–395. doi: 10.1016/j.envpol.2018.05.008.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C. and Aldridge, D. C. (2015) 'Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs', Water Research. Elsevier Ltd, 75, pp. 63–82. doi: 10.1016/j.watres.2015.02.012.
- Engler, R. E. (2012) 'Chemicals in the Ocean', Environmental Science & Technology, 46, pp. 302–315.
- Eriksen, M. et al. (2014) 'Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea', PLoS ONE. Edited by H. G. Dam, 9(12), p. e111913. doi: 10.1371/journal.pone.0111913.
- Flemming, H. C. (1998) 'Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials', Polymer Degradation and Stability, 59(1–3), pp. 309–315. doi: 10.1016/s0141-3910(97)00189-4.
- Gatehouse Jonathon (2019) Will there be more plastic than fish in the ocean by 2050? Available at: https://www.cbc.ca/news/politics/ocean-plastic-liberals-fact-check-1.5212632#:~:text=Starting with an estimate that,950 million tonnes of ocean.
- Kim, M. Y. et al. (2017) 'Polymer film-based screening and isolation of polylactic acid (PLA)-degrading microorganisms', Journal of Microbiology and Biotechnology, 27(2), pp. 342–349. doi: 10.4014/jmb.1610.10015.
- Krueger, M. C., Harms, H. and Schlosser, D. (2015) 'Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics', Applied Microbiology and Biotechnology, 99(21), pp. 8857–8874. doi: 10.1007/s00253-015-6879-4.
- Ogata, Y. et al. (2009) 'International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs', Marine Pollution Bulletin. Elsevier Ltd, 58(10), pp. 1437–1446. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.06.014.
- Paço, A. et al. (2017) 'Biodegradation of polyethylene microplastics by the

marine fungus Zalerion maritimum', Science of the Total Environment, 586, pp. 10–15. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.017.

- Russell, J. R. et al. (2011) 'Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi', Applied and Environmental Microbiology, 77(17), pp. 6076–6084. doi: 10.1128/AEM.00521-11.
- Sangeetha Devi, R. et al. (2015) 'Biodegradation of HDPE by Aspergillus spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India', Marine Pollution Bulletin. Elsevier Ltd, 96(1–2), pp. 32–40. doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.05.050.
- Sun, J. et al. (2019) 'Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal', Water Research, 152, pp. 21–37. doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050.
- Tarafdar, A. et al. (2021) 'Biofilm development of Bacillus siamensis ATKU1 on pristine short chain low-density polyethylene: A case study on microbe-microplastics interaction', Journal of Hazardous Materials. Elsevier B.V., 409(November 2020), p. 124516. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124516.
- Thompson, R. C. et al. (2004) 'Lost at Sea: Where Is All the Plastic?', Science, 304(5672), p. 838. doi: 10.1126/science.1094559.
- Tu, C. et al. (2020) 'Biofilm formation and its influences on the properties of microplastics as affected by exposure time and depth in the seawater', Science of the Total Environment, 734. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139237.
- Volke-Seplveda, T. et al. (2002) 'Thermally treated low density polyethylene biodegradation by Penicillium pinophilum and Aspergillus niger', Journal of Applied Polymer Science, 83(2), pp. 305–314. doi: 10.1002/app.2245.
- WWF (2018) THE HOLIDAY PLASTIC CHOKING OUR OCEANS. Available at: https://www.wwf.org.uk/updates/holiday-plastic-choking-our-oceans.
- Zhang, K. et al. (2017) 'Occurrence and Characteristics of Microplastic Pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China', Environmental Science and Technology, 51(7), pp. 3794–3801. doi: 10.1021/acs.est.7b00369.

İki farklı karbon bazlı iletken malzemenin hayvan gübresinden üretilen biyogaz üzerindeki etkileri

Hamdi Muratçobanoğlu[1], Öznur Begüm Gökçek[2], Ruhullah Ali Mert[1], Recep Zan[2], Sevgi Demirel[1]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye
[2]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Niğde, Türkiye
hamdi.murat@ohu.edu.tr

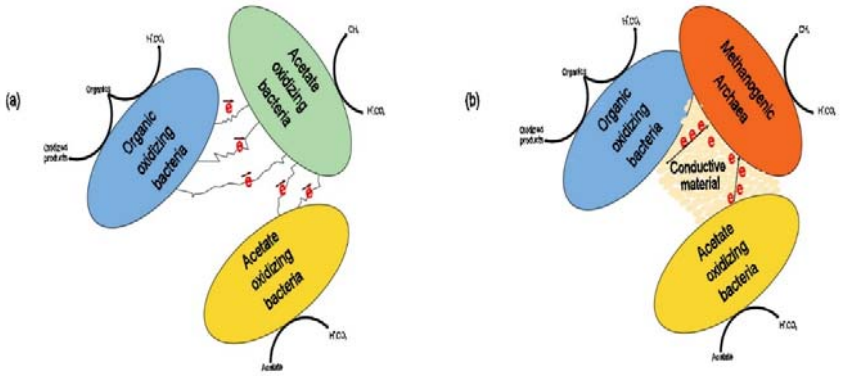
Özet: Anaerobik arıtım, atık giderimi sağlamasının yanı sıra aynı zamanda yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Özellikle organik katı atıkların, anaerobik işlemlere tabi tutulmasıyla hem atık bertarafı sağlamak hem de biyoenerji (biyogaz) üretimi mümkün olabilmektedir. Nüfus artışına bağlı olarak gıda ihtiyacının artmasıyla birlikte atık yönetimi hayvancılık sektörü için önemli bir problem haline gelmiştir. Bu bağlamda, hayvansal atıklardan biyoenerji üretimi sürdürülebilir bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda, iletken malzeme kullanılarak, atıklardan üretilen biyogaz miktarının arttırılması konusundaki çalışmalar oldukça yaygındır. Bu çalışmada iki farklı iletken malzeme (grafit, indirgenmiş grafen (rGO)) kullanılmıştır. İletken malzemelerinin farklı konsantrasyonlarında biyogaz üretimine etkisi kıyaslanmıştır. Elde edilen deneysel çalışmalar neticesinde kesikli reaktörlerde grafit ve rGO ilavesinin biyogaz üretimini arttırdığını göstermiştir. 1,5 g/L eklenen grafit ve 20 mg/L eklenen rGO sırasıyla biyogaz üretimini %15,69 ve %31,69 oranında artırmıştır.
Anahtar Kelimeler: Anaerobik Arıtım, İletken Malzeme, Biyogaz, Grafit, rGO

1. Giriş

Artan nüfus ile doğal kaynakların azalıyor olması temiz ve yenilenebilir enerjiye olan talebi artırmaktadır. Biyolojik olarak elde edilerek yüksek enerji potansiyeline sahip olan biyokütle yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle her durumda oluşması, tükenmez ve temiz bir enerji kaynağı olması bakımından oldukça önemlidir. Biyogaz birçok biyokütleden (çeşitli organik maddelerden veya organik atıklardan) elde edilebilen bir enerji kaynağıdır (Weiland, 2010). Biyokütlelerin anaerobik arıtımı ile biyogaz üretimi gerçekleştirilmektedir. Anaerobik arıtım, atık giderimi sağlamasının yanı sıra aynı zamanda oluşan biyogaz ile yenilenebilir bir enerji kaynağı elde edilmektedir (Barati et al., 2017). Biyogaz içerik olarak, %60-70 CH4 (metan), % 30-40 CO2 (karbondioksit) ve bunların yanı sıra H2 (hidrojen), H2S (hidrojen sülfür), N2 (azot), O2 (oksijen) ve H2O (su buharı) bulunmaktadır (Rajaeifar et al., 2019). Anaerobik arıtım sonucu ortaya çıkan biyogaz 3 aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama olan hidroliz aşamasında kompleks organik bileşikler (karbonhidrat, proteinler vb.) basit yapılı organik bileşiklere (aminoasit vb.) dönüştürülür (Shirzad et al., 2019). İkinci aşama basit organik yapılı bileşiklerden asit üretim aşamasıdır. Üçüncü aşama olan metan üretim aşamasında ise üretilen asit ve asetatı kullanan metan üreten bakteriler tarafından CH4 ve CO2 oluşturulur (Angelidaki et al., 2018).

Son yıllarda özellikle elde edilen enerji potansiyellerinin artırılması amacıyla yapılan çalışmalar göstermiştir ki anaerobik arıtımı etkileyen fiziksel ve kimyasal faktörlerin yanı sıra iletken malzemelerin etkisi de araştırılmaktadır (Ajay et al., 2020). Yapılan çalışmalarda kullanılan iletken malzemeler genellikle karbon bazlı malzemeler olup; karbon kumaş (Xu et al., 2020; Feng et al., 2021), karbon nanotüpler (Ambuchi et al., 2017; Mostafa et al., 2020), aktif karbonlar (Yang et al., 2017; Capson-Tojo et al.,

2018), biyokömür (Mumme et al., 2014; Fagbohungbe et al., 2017), grafit (Lü et al., 2020) ve grafen (Lin, Cheng, Zhang, Zhou, Cen and Jerry D. Murphy, 2017; Tian et al., 2017) gibi malzemelerdir. Karbon bazlı iletken malzemeler anaerobik proseslerde mikroorganizmalar arasındaki doğrudan türler arası elektron transferini (DIET) arttırmak için tercih edilmektedir (Şekil 1) (Gahlot et al., 2020). DIET mekanizmasını etkileyen bu malzemeler mikroorganizmalar arasındaki sintrofik ilişkiyi desteklemekte (Dubé ve Guiot, 2015) ayrıca mikroorganizmaların büyümesi için fiziksel ortam sağlamakta ve inhibe edici maddelerin sorpsiyonunda rol oynamaktadır.



b)

Şekil 10 a) Biyolojik DIET b) İletken malzemelerin kullanımı ile oluşan DIET

Bu çalışmada, kesikli reaktörler ile hayvan gübresinden biyogaz üretimine iki farklı iletken malzeme olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve grafit kullanımının farklı konsantrasyonlarının (grafit için 1, 1.5, 2.5 g / L; rGO için, 10, 20, 30 g/L etkisi araştırılmıştır. Grafit, geniş bir yüzey alanına ve yüksek iletkenliğe sahip bir karbon allotropudur (Çuhadaroğlu ve Kara, 2018). rGO ise grafen kullanılarak bir takım termal, kimyasal veya elektriksel işlemlerle elde edilmektedir (Shen and Oyadiji, 2020). Bu çalışmanın amacı aynı substrat (hayvan gübresi) ile farklı iletken malzemelerin biyogaz verimlerinin karşılaştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Substrat ve anaerobik aşı özellikleri

Reaktörler içerisinde substrat olarak hayvan gübresi kullanılmıştır. Reaktörlerde kullanılan hayvan gübresi Niğde Açık Ceza İnfaz Kurumu'nun hayvan çiftliğinden alınmıştır Tedarik edilen atıklar + 4 °C'de tutulmuştur. Atıklar kullanımdan önce öğütücü yardımı ile parçalanmış ve malzeme çapının 0.5 cm'den daha az olması sağlanmıştır. Reaktörlerde kullanılan aşı, mezofilik koşullarda çalışan Adana Seyhan Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücüden alınmıştır. Hayvan gübresi ve aşıya ait özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 9. Anaerobik deneylerinde kullanılan substrat ve aşının özellikleri

Parametreler	Hayvan gübresi	Aşı
pH	7,20	7,45
TKM	32,02	1,99
UKM	21,92	1,05
C/N	24a	-
Protein(%)	26a	-
Karbonhidrat(%).	71a	-

a (Tsai, Liu and Yang, 2007)

2.2. Kesikli çalışmalar

Kesikli reaktör deneyleri, 45 gün boyunca 300 mL çalışma hacmine sahip cam serum şişeleri kullanılarak bir inkübatörde 35 ± 1 °C'de mezofilik şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Reaktörlere aşı ve substrat ilavesi yapıldıktan sonra grafit etkisinin biyogaz üretiminde etkisinin görülebilmesi amacıyla reaktörlere 1, 1.5, 2.5 g/L grafit dozlaması yapılmıştır. Reaktörler inkübatöre yerleştirilmeden önce pH ölçümleri yapılmış, reaktörlerde bulunan oksijen, azot gazı ile sıyrılarak reaktörlerin ağzı kauçuk tıpa ile kapatılıp hava almaması için küçük kelepçeler yardımıyla sıkıştırılmıştır. Günlük gaz ölçümleri, 100 mL kapasiteli bir şırınga kullanılarak yapılmıştır.

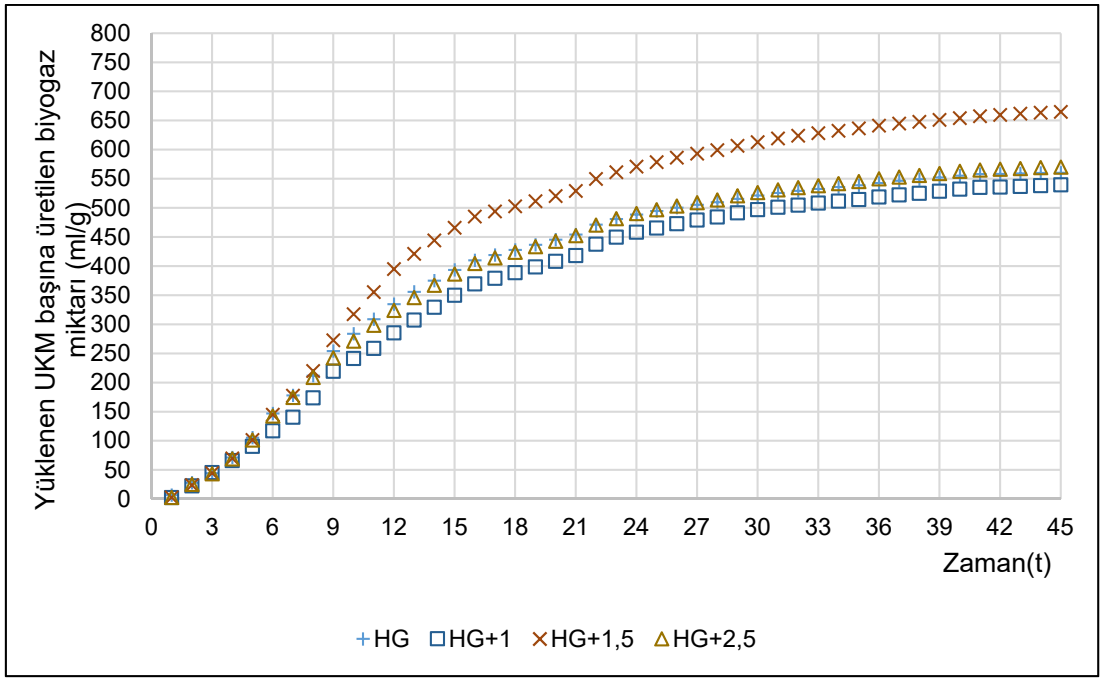
Çalışmada kullanılan indirgenmiş grafen oksit (rGO), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında üretilmiştir. Reaktörlere aşı ve substrat ilavesi yapıldıktan sonra rGO etkisinin biyogaz üretiminde etkisinin görülebilmesi amacıyla reaktörlere 10, 20 ve 30 mg/L rGO dozlaması yapılmıştır. Reaktörler inkübatöre yerleştirilmeden önce pH ölçümleri yapılmış, reaktörlerde bulunan oksijen, azot gazı ile sıyrılarak reaktörlerin ağzı kauçuk tıpa ile kapatılıp hava almaması için küçük kelepçeler yardımıyla sıkıştırılmıştır. Günlük gaz ölçümleri, 100 mL kapasiteli bir şırınga kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Analitik analizler

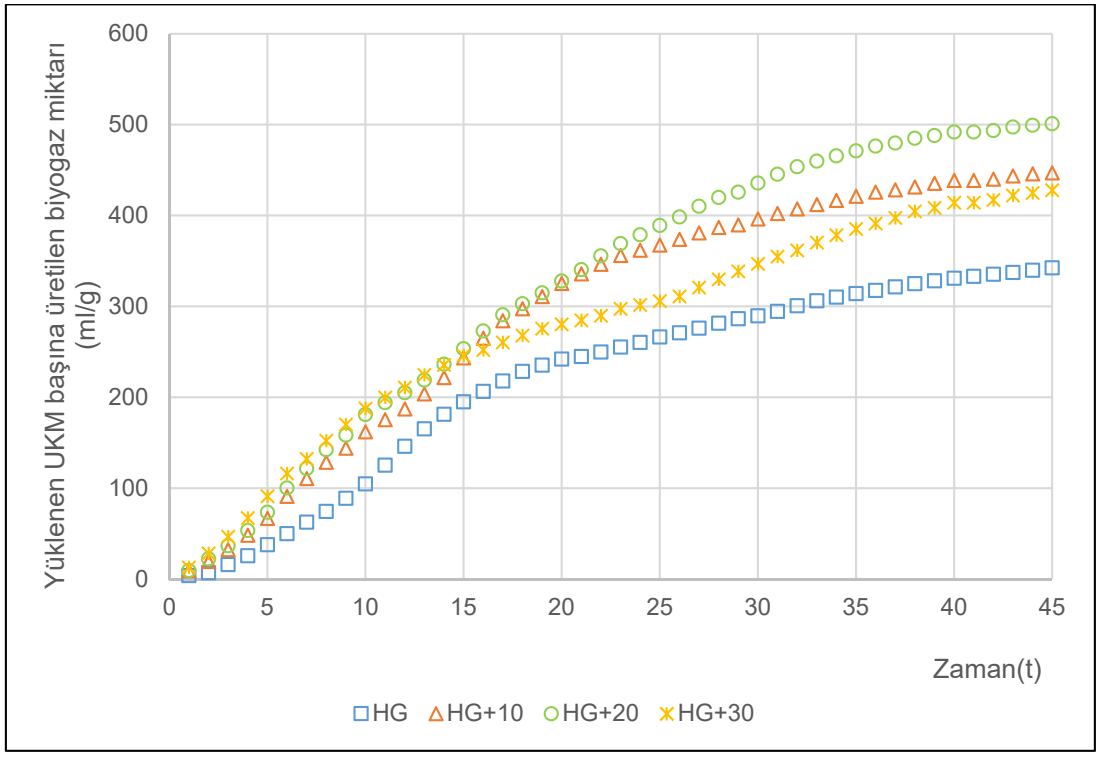
Reaktörlerin pH'ı, bir WTW Inolab pH 7110 SET 2 (Almanya) Model pH metre ile ölçülmüştür. TKM ve UKM analizleri SM 2540 D ve SM 2540 e göre yapılmıştır.

3. Bulgular

Anaerobik sindirim sistemi içerisinde iletken malzemelerin biyogaz üretimine etkisini belirlemek amacıyla kesikli reaktörler 45 gün boyunca ölçülmüştür. Hayvan gübresi (HG) ve iletken malzeme eklenen reaktörlerin yüklenen UKM başına üretilen toplam biyogaz değerleri aşağıdaki Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 11. Grafit için yüklenen UKM başına üretilen biyogaz miktarı



Şekil 12. rGO için yüklenen UKM başına üretilen biyogaz miktarı

Şekil 2'de grafit eklenmeyen reaktörün biyogaz üretimi 560,52 mL/g UK iken grafit eklenen HG+1, HG+1,5 ve HG+2,5 reaktörlerinde elde edilen biyogaz üretimi sırasıyla 539,54; 664,84 ve 570,25 mL/g UK'dır. Maksimum biyogaz üretimini gerçekleştiren reaktör HG+1.5 'tur. Bu sonuçlara göre grafit eklenen reaktör, grafit eklenmeyen reaktöre göre %15,69 daha fazla biyogaz üretimi sağlamıştır. Şekil 3'te rGO eklenmeyen reaktörde biyogaz üretimi 342,3 mL/g UK iken rGO eklenen HG+10, HG+20 ve HG+30 reaktörlerinde elde edilen biyogaz üretimi sırasıyla 446,93; 500,91

ve 427,92 mL/g UK'dır. Maksimum biyogaz üretimi gerçekleştiren reaktör ise HG+20 dir. Bu sonuçlara göre rGO eklenen reaktör eklenmeyen rGO reaktörüne göre %31,66 daha fazla biyogaz üretimi sağlanmıştır. İki iletken malzemenin biyogaz üretimi üzerine etkisi karşılaştırıldığında rGO grafite göre daha düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen biyogaz üretimini artırmada daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Lin vd., 2017, etanolün substrat olarak kullanıldığı çalışmada 3 farklı grafen konsantrasyonu (0,5; 1,0 ve 2,0 g/L) çalışılmış ve 1,0 g/L grafen konsantrasyonunda %25 oranında metan verimini (695,0 mL/g) artırdığını belirtmişlerdir. Ren vd., 2018, yaptıkları çalışma da reaktörlerin içerisine 0,1 g/L grafit ekleyerek metan üretimini %54,3 oranında artırmışlardır. İki farklı çalışmada da kullanılan karbon bazlı farklı iletken malzemeler metan verimini arttırmış ve doğrudan türler arası elektron transferine (DIET) katılmışlardır. Bu iletken malzemelerin mikrobiyal toplulukları etkileyerek metan üreten bakterilerin artmasını sağladıkları düşünülmektedir. Farklı miktarlarda eklenen iletken malzemeler reaktör içindeki mikrobiyal topluluğu farklı yönlerde etkileyebilmektedir (Chen et al., 2020).

4.Sonuçlar

Bu çalışma, substrat olarak hayvan gübresi kullanılan anaerobik kesikli reaktörlerde grafit ve rGO ilavesinin biyogaz üretimini arttırdığını göstermiştir. 1,5 g/L eklenen grafit ve 20 mg/L eklenen rGO sırasıyla biyogaz üretimini %15,69 ve %31,69 oranında artırmıştır. Reaktör performansları incelendiğinde anaerobik reaktörlerdeki grafit ve rGO ilavesinin, mikroorganizmalar arasındaki DIET'i kolaylaştırarak mikrobiyal kominiteyi etkileyerek biyogaz üretimini artırdığı düşünülmektedir. Bu yaklaşımın daha detaylı incelenmesi için sürekli reaktörlerde rGO ve grafit etkisinin araştırılması önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 118Y486, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi (MMT2019/01 BAGEP) no.lu projelerin sağladığı destekle tamamlanmış olup yazarlar TÜBİTAK ve Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi'ne teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Ajay, C. M. et al. (2020) 'Review of impact of nanoparticle additives on anaerobic digestion and methane generation', Fuel, 277, p. 118234. doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118234.
- Ambuchi, J. J. et al. (2017) 'Response of anaerobic granular sludge to iron oxide nanoparticles and multi-wall carbon nanotubes during beet sugar industrial wastewater treatment', Water Research. Elsevier Ltd, 117, pp. 87–94. doi: 10.1016/j.watres.2017.03.050.
- Angelidaki, I. et al. (2018) 'Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives', Biotechnology Advances, 36(2), pp. 452–466. doi: https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- Barati, M. R. et al. (2017) 'Comprehensive exergy analysis of a gas engine-equipped anaerobic digestion plant producing electricity and biofertilizer from organic fraction of municipal solid waste', Energy Conversion and Management, 151, pp. 753–763. doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.017.
- Capson-Tojo, G. et al. (2018) 'Addition of granular activated carbon and trace

elements to favor volatile fatty acid consumption during anaerobic digestion of food waste', Bioresource Technology. Elsevier, 260(February), pp. 157–168. doi: 10.1016/j.biortech.2018.03.097.

- Chen, J. et al. (2020) 'Role of biomass-derived carbon-based composite accelerants in enhanced anaerobic digestion: Focusing on biogas yield, fertilizer utilization, and density functional theory calculations', Bioresource Technology, 307, p. 123204. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123204.
- Fagbohungbe, M. O. et al. (2017) 'The challenges of anaerobic digestion and the role of biochar in optimizing anaerobic digestion', Waste Management. Elsevier Ltd, 61, pp. 236–249. doi: 10.1016/j.wasman.2016.11.028.
- Feng, D. et al. (2021) 'Carbon cloth facilitates semi-continuous anaerobic digestion of organic wastewater rich in volatile fatty acids from dark fermentation', Environmental Pollution. Elsevier Ltd, 272, p. 116030. doi: 10.1016/j.envpol.2020.116030.
- Gahlot, P. et al. (2020) 'Conductive material engineered direct interspecies electron transfer (DIET) in anaerobic digestion: Mechanism and application', Environmental Technology & Innovation, 20, p. 101056. doi: https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101056.
- Lin, R., Cheng, J., Zhang, J., Zhou, J., Cen, K. and Murphy, Jerry D. (2017) 'Boosting biomethane yield and production rate with graphene: The potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion', Bioresource Technology. Elsevier Ltd, 239, pp. 345–352. doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.017.
- Lin, R., Cheng, J., Zhang, J., Zhou, J., Cen, K. and Murphy, Jerry D (2017) 'Boosting biomethane yield and production rate with graphene: The potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion', Bioresource Technology, 239, pp. 345–352. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.017.
- Lü, C. et al. (2020) 'Redox-Active Biochar and Conductive Graphite Stimulate Methanogenic Metabolism in Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge: Beyond Direct Interspecies Electron Transfer', ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 8(33), pp. 12626–12636. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04109.
- Mostafa, A. et al. (2020) 'Enhanced Anaerobic Digestion of Long Chain Fatty Acid by Adding Magnetite and Carbon Nanotubes', Microorganisms, 8(3), p. 333. doi: 10.3390/microorganisms8030333.
- Mumme, J. et al. (2014) 'Use of biochars in anaerobic digestion', Bioresource Technology. Elsevier Ltd, 164, pp. 189–197. doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.008.
- Rajaeifar, M. A. et al. (2019) 'A review on beet sugar industry with a focus on implementation of waste-to-energy strategy for power supply', Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd, 103(May 2018), pp. 423–442. doi: 10.1016/j.rser.2018.12.056.
- Ren, G. et al. (2018) 'Graphite-assisted electro-fermentation methanogenesis: Spectroelectrochemical and microbial community analyses of cathode biofilms', Bioresource Technology, 269, pp. 74–80. doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.078.
- Shen, C. and Oyadiji, S. O. (2020) 'The Processing and Analysis of Graphene and the Strength Enhancement Effect of Graphene-based Filler Materials: A Review', Materials Today Physics, p. 100257. doi:

https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100257.

- Shirzad, M. et al. (2019) 'A comprehensive review on electricity generation and GHG emission reduction potentials through anaerobic digestion of agricultural and livestock/slaughterhouse wastes in Iran', Renewable and Sustainable Energy Reviews, 111, pp. 571–594. doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.011.
- Tian, T. et al. (2017) 'Nano-graphene induced positive effects on methanogenesis in anaerobic digestion', Bioresource Technology. Elsevier Ltd, 224, pp. 41–47. doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.058.
- Tsai, S.-H., Liu, C.-P. and Yang, S.-S. (2007) 'Microbial conversion of food wastes for biofertilizer production with thermophilic lipolytic microbes', Renewable Energy, 32(6), pp. 904–915. doi: https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.04.019.
- Xu, Y. et al. (2020) 'Enhancing methanogenesis from anaerobic digestion of propionate with addition of Fe oxides supported on conductive carbon cloth', Bioresource Technology. Elsevier, 302(January), p. 122796. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122796.
- Yang, Y. et al. (2017) 'Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition', Journal of Cleaner Production. Elsevier Ltd, 149, pp. 1101–1108. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.156.

Recycling Alternative for Waste Plastics: Wood Plastic Composite

Kadir Günaydın[1], Neslihan Doğan-Sağlamtimur[2]
[1]Politecnico di Milano, Department of Aerospace Science and Technology, Milano, Italy
[2] Nigde Omer Halisdemir University, Department of Environmental Engineering, Nigde, Turkey
kadir.gunaydin@polimi.it, nds@ohu.edu.tr, neslihandogansaglamtimur@gmail.com

Abstract: The amount of industrial and urban solid waste products that are actually landfilled must be drastically reduced. Major components of municipal solid waste include plastics. Because of its unique properties, such as the ease of manufacturing and forming, low cost, and low density, plastic is the most widely used man-made material on the planet. It is useful in different variety of fields, including medicine, architecture, manufacturing, and transportation. Regrettably, after use, they are released into nature. Since some of them are non-degredable and some others have difficulties for degredation, their accumulation poses an environmental problem. The utilization of waste plastic in manufactory of another material is a partial environmental solution. This paper discusses briefly traditional and current waste plastic recyclings. And then, it offers main details about wood plastic composite as a profitable recycling alternative for waste plastics. The study concludes with a discussion of the research and development requirements for optimizing the benefits of using recycled waste plastic materials for composite goods.
Keywords: Environment, Recycling, Waste, Wood plastic composite

1. Introduction

The need for a more sustainable world has grown and awareness of the depletion of non-renewable sources has drawn attention (Faruk et al., 2012). More resource-efficient and sustainable waste management is necessary due to tightening legislation in the European Union (EU) (EC, 2010). Polymer composites are one choice for recycling materials or repurposing by-products that would otherwise be discarded (Chen et al., 2017; Tawfik et al., 2017; López et al., 2012; Keskisaari et al., 2019). Thus, plastics which are well known polymers can be offered as a matrix material for composite materials. Despite the fact that plastic is a necessary component of our daily lives. It is used in a variety of sectors, including automotive, electronics, construction, and others. This material's output has risen in recent years, posing a significant environmental threat. Plastic waste is a non-biodegradable substance. One strategy for disposing of the mountains of plastic garbage is recycling the plastic waste to form new products.

The worldwide annual plastic recycling reached three million tonnes for an 8.7% recycling rate in 2018 and it was estimated vast increase in this rate however it has been decreased due to pandemic. Plastic pollution is described as the unregulated and unmonitored release of plastic products into the environment. Plastic waste often enters the oceans, posing a threat to marine life and raising the risk of human ingestion of plastic through the food chain (Turner et al., 2018).

Plastics demand is growing at an alarming rate around the world. More plastic was manufactured in the previous decade than in the entire twentieth century (D'Alessandro, 2014). The so-called "plastics revolution", in which chemists create new methods to push the limits of polymers, is responsible for this exponential growth in

plastics development (Peplow, 2016). New environmental laws, such as those governing microplastics, are starting to target plastic goods (Carrington, 2018).

Considering all environmental aspects, it is understood that the recycling plastics is vital for preventing forthcoming global problems. Thus, efficient and cheap methods are necessary for recycling plastics. Over the last 30 years, several comprehensive studies have been conducted to illustrate the latest perceived state-of-the-art plastic recycling methods, including Brandrup et al. (1996), La Mantia (2002), Vilaplana and Karlsson (2009), Jakubiak et al. (2016), Unilever (2017), APK (2021) and Häußler (2021). These researchers show well-organized compilation of know-how on plastics recycling available to date and new approaches/technologies for plastic recycling. Recycled plastics are used in different fields fairly, however in this paper one special field, construction, for utilization of plastics is considered. In the construction industry, various plastic wastes, such as polyethylene terephthalate (PET), polystyrene (PS), extended polystyrene (EPS), polyvinylchloride (PVC), low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), and e-plastic waste, have been used as aggregates, fillers, or fibres (Choi et al., 2005; Marzouk et al., 2007; Albano et al., 2009; Akçaözoğlu et al., 2010; Tang et al., 2008; Kan and Demirboğa, 2009; Kou et al., 2009; Chaudhary et al., 2014; Naik et al., 1996; Manjunath, 2016; Da Silva et al., 2014; Hannawi et al., 2010; Ge et al., 2013).

The aim of this paper is to describe waste plastic recycling and wood plastic composites. First, traditional and current waste plastic recycling methods are presented briefly. Then, wood plastic composite as a promising recycling alternative for waste plastics is discussed. Finally, research and development needs for maximizing the benefits of using recovered waste plastic materials for composite products are outlined.

2. Waste Plastic Recycling

2.1 Waste plastic recycling method

Just a few forms of plastic packaging are recycled in conventional domestic waste plastic recycling methods, such as low-density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), and polypropylene (PP) (AlmMa'adeed et al., 2016), and the recycled content is frequently treated in ways that minimize pollution (Scelsi et al., 2011). In order to recycling process firstly recycled plastic resin are formed as pellet product that can be used, new recycling methods include filtering for size and form, a thorough washing and separation process, crushing, drying, and granulation (Figure 1). There are some disadvantages that needs to be considered causing low plastic recycling rates. The main one is the low economic value of waste plastic and the difficult filtering process (Rajendran et al., 2012). Furthermore, secondly, when it is compared to virgin polymers, recycled plastic loses their properties due to heat, corrosion, and the non-interference of different polymer grades (Scelsi et al., 2011). The phase separation of different plastics results in phase boundaries within the developed product, limiting their possible applications. Also, boundaries cause aesthetic perception in addition to their mechanical performance due to added plastics having different colours. The only way to avoid phase separation is to manually sort and isolate plastics according to their resin identification before crushing and

shredding. Non-food packaging, traffic bollards and signs, garden furniture, and plastic lumber are among the current uses for the relatively small percentage of plastic products made from recycled plastics (Turner et al., 2018). The process of reforming recycled plastics for beneficial products is called re-formative engineering, and the process for re-formative plastic recycling is displayed in Figure 1.

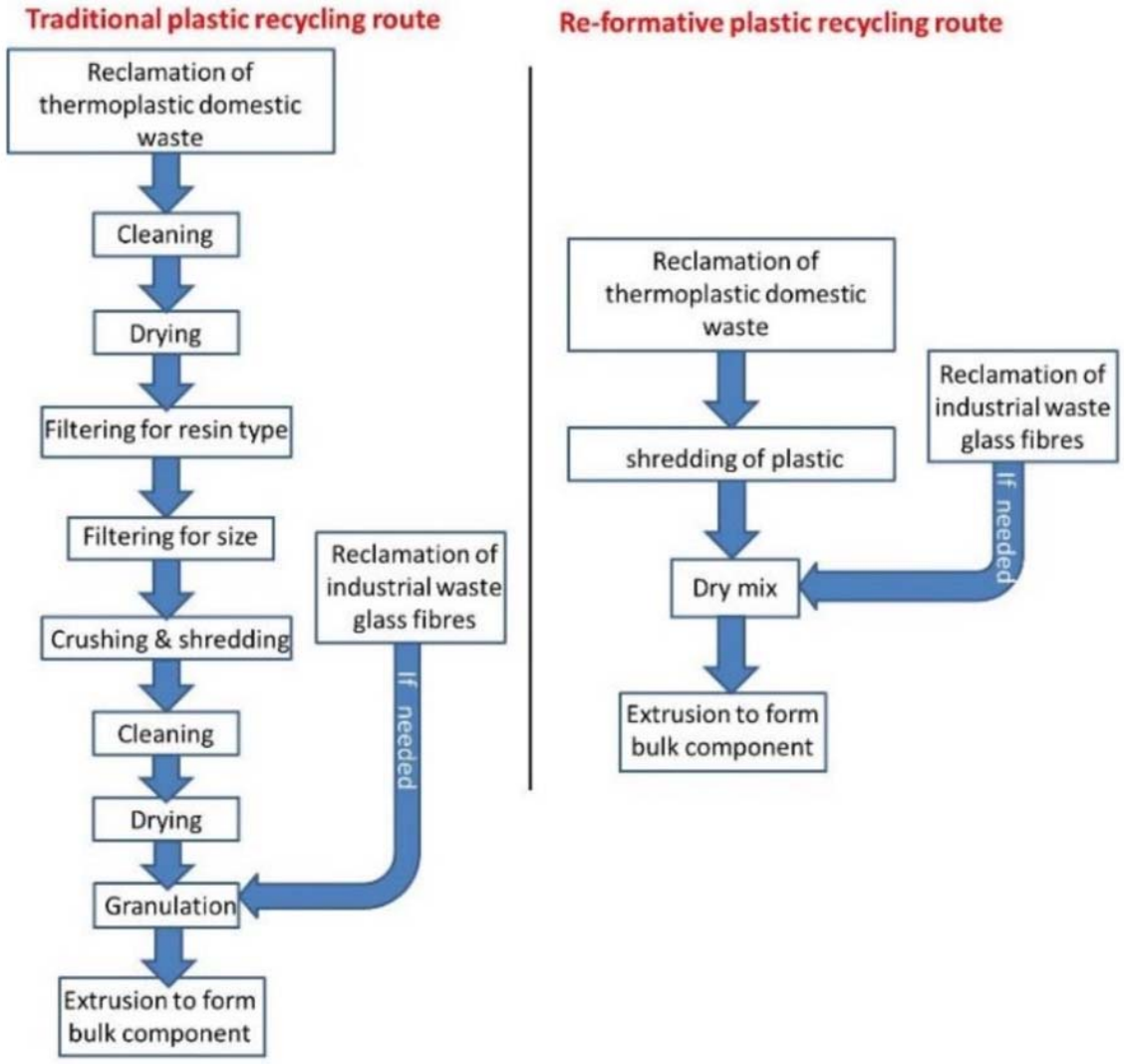


Figure 1. A schematic of the traditional plastic recycling process and the novel re-formative process (Turner et al., 2018).

2.2 Re-formative engineering

Polymer re-formative engineering is a multi-stage process that transforms high volumes of industrial and domestic polymer material waste, which would otherwise be disposed of in landfills, into structural components suitable for a variety of engineering applications, such as road and edging curbs, railway sleepers, noise barriers, coastal groynes, flood defences, and revetment (Turner et al., 2018).

A re-formative polymer composite manufacturing route has been developed, which provides a number of unique benefits to the plastics community and the environment (Turner et al., 2018): (1) The process does not necessitate detailed plastic type filtering, nor does it necessitate a thorough cleaning of the recycled material. In reality, particulate pollutants from the original plastic application, such as paper or metal foils, act as particulate strengthening to the polymer composite. If the application calls for it, glass fibres can be added to the chopped mix to reinforce the polymer composite even further. (2) The re-formative polymer glass transition temperature, melting temperature, and elastic modulus have all been determined, meaning that this material has the ability to be used in mild to moderate peak summer temperatures. (3) In some applications, the polymer composite could be used instead of concrete. This could result in a substantial reduction of carbon emissions associated with concrete manufacturing, as well as the elimination of carcinogenic particulate dust generated during the cutting of concrete. (4) In some applications, the polymer composite was seen as a replacement for tropical hardwood or treated softwood. This will help to reduce deforestation by eliminating the need for carcinogenic creosote-like agents on the wood surface, which could leach out of the coating and into the atmosphere over time, as well as the reliance on fossil fuel production.

3. Wood Plastic Composite

3.1 Composite materials

The term composite is defined as a material consisting of two or more components to form another material with properties different from any original material and can be classified basically as: reinforced with fibers, particulates and laminates. Typical engineered composite materials include: (i) Reinforced concrete and masonry, (ii) composite wood, (iii) reinforced plastics, (iv) ceramic matrix composites, (v) metal matrix composites and (vi) other advanced composite materials.

3.2 Wood plastic composite technology

Wood plastic composite (WPC) technology continues to mature with improvements being made in manufacturing processes (extrusion, injection, and compression moulding); material advances in novel polymers matrices, treatments, and additives; profiles and parts for construction, automobiles, and furniture; durability from weather, fire, and biological attack; as well as the development of product standards for building construction. The new generation WPCs are produced with mixing wood flour or fiber and plastics to produce a material that can be processed like a conventional plastic and has the best features of wood and plastic.

The composite materials produced from waste plastics represent a novel material with unique characteristics, due to the unique properties and initial forms of the fillers and matrix. WPC is composite materials made of wood fiber/wood flour and thermoplastic(s) such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) or polylactic acid (PLA). In addition to wood fibre and plastic, WPCs can also contain other ligno-cellulosic and/or inorganic filler materials. WPCs are relatively new products as compared to the long history of natural lumber or traditional wood composites such as particleboard or fibreboard. WPC inherits the original processing

performance, texture and color of wood (Wang, 2021). It can use waste plastics and waste wood as raw materials, thereby directly achieving zero waste and circular economy principles by recycling the waste plastics.

3.2 WPC production method and properties

In general, manufacturing of WPC is a two-step process. Combination of wood and thermoplastic such as high-density polyethylene (HDPE), low-density polyethylene (LDPE) and PVC are mixed together dough-like-consistency called compounding. Mixing can be handled by either batch or continuous process.

Due to the constituent materials density and the density of emerging WPC, it can be characterized as lightweight materials and the high plasticity level of WPC enables easy to mould, allowing complex shapes without seams and with the desired colour, and use to cover a wide variety of uses. One of the most evident advantages of these materials is the possibility of utilization of wastes from other processes as reinforcements in composites, thus reducing costs and minimizing waste (Clemons, 2002). In WPC, plastic improves resistance to moisture and insects, and fungi attack. For their good surface characteristics, resistance, and low cost, this composite can become an ally in the research and application of innovative products (Manrich, 2005).

WPCs have been extensive due to the perceived considerable benefits:

(1) high stiffness and strength (improved dimensional stability - increased strength), (2) lower processing temperatures - less energy used, (3) increased heat deflection temperature - reduced thermal expansion, (4) desirable fibre aspect ratio from available cellulose fibres, (5) flexibility in processing from no machine harm, (6) up to 30% reduced cycle time for injection moulded products - increased productivity, (7) low density of filler, (8) approximately 10-20% lower specific gravity- lighter products, (9) reduced shrinkage- lower internal shear in pultrusion application and (10) biodegradability and (xi) low volumetric cost (James, 2006).

3.3 Additives and applications for WPC

As is guessed, most of the physical and mechanical properties of WPC depend mainly on the interaction developed between wood and thermoplastic material. One of the most efficient ways to improve this interaction is by incorporating a coupling agent as an additive. In general, such additives help the compatibility between hydrophilic wood, which absorbs moisture easily, and hydrophobic plastic, having lack of affinity for water, allowing the formation of single-phase composite and resulting in a product with better dimensional stability than solid wood. WPCs are still new materials relative to the long history of natural lumber as a building material (Figure 2). Applications that have been found for WPCs include: decking, railings, corner posts, milled and shaped products, louvres, playground structures, sheets, partitions, vegetable/fish boxes, mouldings, upholstered furniture components, hot-tub rims, factory flooring, fencing, windows, framing, walls, furniture, picnic tables, shingles, broom bases, picture frames, door thresholds, brick moulds, highway guard component, skylights, commercial pallets, tool handles, flower pots and office accessories (James, 2006).



Figure 2. Left: WPCs as a type of engineered wood,

Right: Different types of WPCs.

3.4 Future of WPC

In the current form WPCs are beneficial products, however additional research is needed to improve productability and mechanical performance. For this purpose, following research should be focused on (i) developing cheaper methods for converting recovered plastics into forms suitable for subsequent processing into alternative end-use applications, (ii) optimizing methods for making prototype products, (iii) developing a performance data base, which includes determining mechanical and physical properties of wood-based products and conducting analytical tests, and (iv) developing a performance data base, which includes determining mechanical and physical properties of wood-based products and conducting analytical tests.

4. Conclusion

Recycling is a critical element in the long-term management of renewable resources. It is believed that by using recovered plastic-based composites tremendous opportunities are presented for growth.

A waste management strategy must consider the combined effect of many strategies, including waste minimisation, waste valorisation, recycling, reuse, and waste-to-energy. Increased use of recycled plastics would enable composite material markets to expand while reducing the amount of raw materials used in plastic production. As a result, such research will support the composite material products industry because less costly raw materials will be available for manufacturing high-quality composites.

The substitution of plastic by recycled post-consumer waste is very common around the globe due to the need for minimization of waste to reduce the environmental impact. The future of WPCs will ultimately depend on many factors, including new product identification, product quality, consumer perception and performance of these materials.

The greatest advantage of WPC is its environmentally friendly approach of using waste wood and recycled plastic material. WPCs have low maintenance cost as compared to that of solid wood. One of the main reasons responsible for the fast growth of WPC is its low-life cycle cost.

References

- Akçaözoğlu, S., Atiş, C.D., Akçaözoğlu, K. (2009). An Investigation on the Use of Shredded Waste PET Bottles as Aggregate in Lightweight Concrete. Waste Management, 30(2), pp. 285-290.
- Albano, C., Camacho, N., Hernandez, M., Matheus, A., Gutierrez, A. (2009). Influence of Content and Particle Size of Waste Pet Bottles on Concrete Behavior at Different w/c Ratios. Waste Management, 29(10), pp. 2707-2716.
- AlmMa'adeed, M.A., Madi, N. and Hodzic, A. and Rajendran, S. (2016) Reinforced Polymer Composites from Recycled Plastic. Patent No: US9309392B2. (https://patents.google.com/patent/US9309392B2/en). Accessed 20 May 2021.
- APK (2021). Newcycling® - The Innovative Recycling Technology from APK AG. (https://www.apk-ag.de/en/). Accessed 20 May 2021.
- Araghi, H.J., Nikbin, I.M., Reskati, S.R., Rahmani, E., Allahyari, H. (2015). An Experimental Investigation on the Erosion Resistance of Concrete containing Various PET Particles Percentages against Sulfuric Acid Attack. Construction and Building Materials, 77, pp. 461-471.
- Brandrup, J., Bittner, M., Michaeli, W. and Menges, G. (1996). Recycling and recovery of plastics. Munich: Hanser Verlag, 893 p.
- Carrington, D. (2018). Microplastic Pollution in Oceans is Far Worse than Feared, Say Scientists, The Guardian (UK).
- (https://www.theguardian.com/environment/2018/mar/12/microplastic-pollution-in-oceans-is-far-greater-than-thought-say-scientists) Accessed 20 May 2021.
- Chaudhary, M., Srivastava, V. and Agarwal, V. (2014). Effect of Waste Low Density Polyethylene on Mechanical Properties of Concrete. Journal of Academia and Industrial Research (JAIR), 3, pp. 123-126.
- Chen, S., Cheng, L., Huang, H., Zou, F. and Zhao, H-P. (2017). Fabrication and Properties of Poly(butylene succinate) Biocomposites reinforced by Waste Silkworm Silk Fabric. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 95, pp. 125-131.
- Choi, Y.-W., Moon, D-J., Chung, J-S. and Cho, S-K. (2005). Effects of Waste PET Bottles Aggregate on the Properties of Concrete. Cement and Concrete Research, 35(4), pp. 776-781.
- Clemons, C. (2002). Wood-Plastic Composites in the United States: The Interfacing of Two Industries. Forest Products Journal, 52(6), pp. 10-18.
- D'Alessandro, N. (2014). 22 Facts About Plastic Pollution (And 10 Things We Can Do About It), EcoWatch. (https://www.ecowatch.com/22-facts-about-plastic-pollution-and-10-things-we-can-do-about-it-1881885971.html) Accessed 20 May 2021.

- da Silva, A.M., de Brito, J., and R. Veiga, R. (2014). Incorporation of Fine Plastic Aggregates in Rendering Mortars. Construction and Building Materials, 71, pp. 226-236.
- European Commission (EC) (2010). Being Wise with Waste: The EU's Approach to Waste Management. Publications Office of the European Union, pp. 1-18.
- Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. and Sain, M. (2012). Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science, 37(11), pp. 1552-1596.
- Ge, Z., Sun, R., Zhang, K., Gao, Z., Li, P. (2013). Physical and Mechanical Properties of Mortar using Waste Polyethylene Terephthalate Bottles. Construction and Building Materials, 44, p. 81-86.
- Häußler, M., Eck, M., Rothauer, D., Mecking, S. (2021). Closed-Loop Recycling of Polyethylene-Like Materials. Nature, 590, pp. 423-427.
- Hannawi, K., Kamali-Bernard, S. and Prince, W. (2010). Physical and Mechanical Properties of Mortars containing PET and PC Waste Aggregates. Waste Management, 30(11), pp. 2312-2320.
- James, A. (2006). Development of composites from waste paper and plastic. PhD Thesis. Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia.
- Kan, A. and R. Demirboğa, R. (2009). A New Technique of Processing for Waste-Expanded Polystyrene Foams as Aggregates. Journal of Materials Processing Technology, 209(6), pp. 2994-3000.
- Keskisaari, A., Kärki, T. and Vuorinen, T. (2019). Mechanical Properties of Recycled Polymer Composites made from Side-Stream Materials from Different Industries. Sustainability, 11, 6054, pp. 1-10.
- Kou, S.C., Lee, G., Poon, C.S., Lai, W.L. (2009). Properties of Lightweight Aggregate Concrete prepared with PVC Granules derived from Scraped PVC Pipes. Waste Management, 29(2), pp. 621-628.
- La Mantia, F. (2002). Handbook of plastics recycling. Shrewsbury: Rapra Technology, 460 p.
- López, J.P., Boufi, S., El Mansouri, N.E., Mutjé, P. and Vilaseca, F. (2012). PP Composites based on Mechanical Pulp, Deinked Newspaper and Jute Strands: A Comparative Study. Composites Part B: Engineering, 43, pp. 3453-3461.
- Manjunath, B.A. (2016). Partial Replacement of E-plastic Waste as Coarse-Aggregate in Concrete. Procedia Environmental Sciences, 35, pp. 731-739.
- Manrich, S. (2005). Processamento de termoplásticos – rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber.
- Marzouk, O.Y., Dheilly, R. and Queneudec, M. (2007). Valorization of Post-Consumer Waste Plastic in Cementitious Concrete Composites. Waste Management, 27(2), pp. 310-318.
- Naik, T.R., Singh, S.S., Huber, C.O., Brodersen, B.S. (1996). Use of Post-Consumer Waste Plastics in Cement-Based Composites. Cement and Concrete Research, 26(10), pp. 1489-1492.

- Jakubiak, P., Wagner, B., Grimm, H.P., Petrig-Schaffland, J., Schuler, F. and Alvarez-Sanchez, R. (2016). Development of a Unified Dissolution and Precipitation Model and Its Use for the Prediction of Oral Drug Absorption. Molecular Pharmaceutics, 13(2), pp. 586-598.
- Peplow, M. (2016). The Plastics Revolution: How Chemists are Pushing Polymers to New Limits. Nature, 536, pp. 266-268.
- Rajendran, S., Scelsi, L., Hodzic, A., Soutis, C. and Al-Maadeed, M.A. (2012). Environmental Impact Assessment of Composites containing Recycled Plastics. Resources, Conservation and Recycling, 60, pp. 131-139.
- Scelsi, L., Hodzic, A., Soutis, C., Hayes, S.A., Rajendran, S., AlMa'adeed, M.A. and Kahraman, R. (2011). A Review on Composite Materials based on Recycled Thermoplastics and Glass Fibres. Plastics, Rubber and Composites, 40, pp. 1-10.
- Tang, W.C., Lo, Y. and Nadeem, A. (2008). Mechanical and Drying Shrinkage Properties of Structural-Graded Polystyrene Aggregate Concrete. Cement and Concrete Composites, 30(5), pp. 403-409.
- Tawfik, M.E., Eskander, S.B. and Nawwar, G.A.M. (2017). Hard Wood-Composites Made of Rice Straw and Recycled Polystyrene Foam Wastes. Journal of Applied Polymer Science, 134, pp. 1-9.
- Turner, R.P., Kelly, C.A., Fox, R., Hopkins, B. (2018). Re-Formative Polymer Composites from Plastic Waste:Novel Infrastructural Product Application. Recycling, 3(54), pp. 1-16.
- Unilever (2017). Unilever Develops New Technology to Tackle the Global Issue of Plastic Sachet Waste. (https://www.unilever.com/news/Press-releases/2017/Unilever-develops-new-technology-to-tackle-the-global-issue-of-plastic-sachet-waste.html) Accessed 20 May 2021.
- Vilaplana, F. and Karlsson, S. (2009). Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. Macromolecular Materials and Engineering, 293(4), pp. 274-297.
- Wang, Y. (2021). Mechanical Properties Effect of Wood-Plastic Composite by Basalt Fiber and MAPE. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 726, 012005.

Metals with Propargyl Compounds in an Aggressive Environment Reserch of Corrosion as İnhibitors

Gulahmad Talybov, Faxraddin Yusubov
Azerbaijan Technical University
gtalibov61@gmail.com, yusfax@mail.ru

Abstract: Corrosion of metals and their corrosion protection is an important scientific and economic problem. Technical development is slowing down in many industries due to unresolved corrosion problems. This is especially important in developed countries with large metal reserves. The problem is exacerbated by the fact that high-strength materials widely used in industry take a dangerous form of corrosion during operation in particularly aggressive environments and high temperatures. Exploitation in aggressive technological conditions, which contain hydrogen sulfide, carbon dioxide, sulfate-reducing bacteria in the composition of construction materials and equipment of the petrochemical industry, is accompanied by economic losses as well as environmental damage. The service life of equipment used in aggressive conditions is reduced. Although the normative ten-year service life of the equipment is set, the operation of the plant and equipment in such aggressive conditions does not exceed three years. Many oil fields are currently being pumped to increase oil production. Mineralized stratified water containing hydrogen sulfide in oil and water emulsions formed in wells during long-term injection causes hydrogen sulfide corrosion, the presence of sulfate-reducing bacteria in the environment creates biogenic hydrogen sulfide and deepens corrosion. In order to increase the production of old oil fields, carbon dioxide is also injected into the reservoirs, which leads to the most dangerous corrosion - carbon dioxide corrosion.
Keywords: Corrosion protection, Oil and gas chemical industry, Aggressive conditions, Hydrogen sulfide corrosion, Oil and water emulsion.

1. Introduction

The problem of acid corrosion inhibitors deserves an intent attention because the rate of corrosive destruction of metals and material damage related with it are particularly big in their contact with acid mediums.

2. Material and Methods

Therefore, it is not surprising that already the first report about suppression of iron corrosion in acids solution by propargyl alcohol (Garriere, 1956: 281) then more than once confirmed by many researchers (Altzibeyeva,1968: 262), (Podobayev,1965:103) and (Qarayev, 1981: 510), became stimuls for extensive study of inhibitory properties of propargyl derivatives of the different classes of organic compounds with purpose of discovery of effective corrosion inhibitors.

Facts, gained to present time, testify that many propargyl compounds are effective means for protection of metals from corrosion in mineral mediums. Anticorrosion action of these compounds particularly contrastingly manifest itself at high temperatures that favorably distinguish them from industrial nitrogen-containing inhibitors. It is also noteworthy that the latters by addition of small amounts of some heteroatomic propargyl compounds display an effect of synergism in their action (Balezin,1969:295), (Qarayev,1993: 15). By degree of protection of metal from acid corrosion the propargyl compounds noticeably exceed the corresponding hydrogenated (allyl and propyl)

analogs (Kurbanov, 1973: 740). (Balezin,1968:7), (Podobayev,1969:1569), (Putilova, 1968: 392) and (Rozenfeld, 1977:350).

The essential shortcoming of them is disregard of stereochemical approach. However, at present time relatively substantiated and acceptable is adsorptional-polymerizational mechanism of corrosion inhibition by propargyl compounds, according to which latters undergo consecutive acts of adsorption, chemisorption and polymerization on metal surface. The polymer film, formed as a result of that screens the metal surface from aggressive medium. As a rule, all propargyl compounds in sulphuric acid are less effective than in hydrochloric acid. Exception to the rule makis dipropargylsulphide. As contact inhibitors of atmosphere corrosion of metals propargyl compounds are, probably, ineffective (compare with).

In final consideration the task of elucidating the reason of inhibiting action of propargyl compounds is mostly connected with practical requirement for synthesis of molecules of given structure effectively inhibiting corrosion process at elevated temperatures. From this point of view the experimental data, connecting protective action of propargyl compounds with their electron and spatial structure and also physical-chemical properties are adequate by significance and more convincing by reliability.

There is not be a doubte, that ethynyl group of propargyl compounds plays an important part in anticorrosion action. Though, existence in their structure of eteroatoms with «free» electrons (or unfilled external orbitals), additional groups with π-bonds capable to local interaction with metal surface13 and also to physical and chemical interaction with corrosive medium, exercise a perceptible influence on a degreeof inhibitor protection (Podobayev,1967:112),(Garayev,2003/2004:306), (Podoba-yev,1971:32).

Anticorrosive influence of propargyl haloides HC≡CCH2X (X=Cl, Br, I) in hydrochloric acid (in 1000 C) increases with rise of atom number of halogen that is in accord with symbate change of temperature of phase transfer of these compounds. The reverse dependence correlating with comparative thermal stability has been observed in series of halogen derivatives of propargyl alcohol of the type XC≡CCH2OH (Podobayev, 1970:101).

The propargyl alcohol in temperature interval 25-600 C retards steel corrosion in HCl solution twice stronger as compared with homolog-propargylcarbinol (Qarayev, 1983:34).

Decrease of protective effect in the last case is probably connected with breach of linearity of carbon skeletion of molecule, which prevents uniform covering of metal surface.

The results of the investigation (Qarayev, 1976: 7) in the aggregate with the data of article (Ivanov,1981:1955), (Qarayev, 1976:17), (Ivanov, 1980:228), Sadikov, 1971: 665), (Qarayev, 2000:23) testify that in propargylcarbinol HC≡CCH2CRR1OH series effectiveness of protective action is diminishing in the order:

secondary>primary>tertiary

Very poor corrosion inhibition by tertiary alcohol is apparently a result of spatial screening of hydroxyl oxygen atom (influence of hydrogen atom of hydroxyl group is less essential). Thus, substitution of hydrogen atom of hydroxyl group of secondary propargyl carbinols by unsaturated grouping (β-cyanethyl, propargyloxymethyl) leads to growth of inhibitory effect value (γ).

Still more precisely marked regularity is shown by substitution of hydroxyl hydrogen atom of propargyl alcohol (compare with). The factor of inhibitor solubility in aggressive medium is important for an extent of metal protection from corrosive destruction. Therefore, the inhibitors of propargyl series are frequently in the mixture with different water-soluble organic solvents. The alternative approach is base on design of propargyl molecules, having in their structure the functional groups, contributing to solubility of compounds in solution of acids. For example, the synthesized by us propargyl substituted 1,4-dioxanes, owing to good solubility in water, effectively retard corrosion of steel hydrochloric acid, surpassing in that attitude the mechanical mixtures of 1,4-dioxane with acetylene compounds, which have been recommended as anticorrosion compositions.

The protective effect of compounds containing propargyloxygroup has been predetermined in the first place by existence of terminal triple bond and oxygen atom, apparently performing the role of peculiar double absorption centre. Any structural «interference» capable to distort synchronization action of this «tandem» sharply reduces a degree of inhibitory protection. The steric screening of its components by means of substitution of hydrogen atoms of methylene group leads to rise of corrosion rate. So, it has been determined by us (Table 1) that introduction of hydrocarbon constituents into structure of cyclohexylpropargylformal is accompanied by decrease of inhibitor effect value.

The inhibitory effect has been still stronger suppressed by substitution of acetylene hydrogen of propargyl fragment by any grouping.

It is evident from comparison of values of inhibitory effect of propargyl ether of m-methylbenzyl alcohol and its Csp-dimethylcarbinol derivative (Table 2).

The propargyl ethers of carboxylic acids at temperature above 70 oC do not show effective anticorrosion properties that is stipulated by their acid hydrolysis. Confirmation of the abovementioned is fall in protective action of propargyl ether of sorbic acid (Abdullayev, 1972: 420) at HCl concentration >15% and temperature 600 C

In that case propargyloxysilans easily subjected to acid-hydrolytic splitting (Andrianov,1976:117), (Qarayev,1977:253) must not differed by high value of inhibitory effect. Really, as follows from the data (Table 3), obtained by us during study of protective properties of diorganylbenzyl propargyloxysilanes, the latters are unfit for use as high-temperature corrosion inhibitors. Their protective effect is mainly stipulated, by products of acid hydrolysis and first of all-by propagyl alcohol (Malov, 1972:121). Fall in rate of corrosion with raise of volume of substituent at silicon atom – is an additional testimony that the less the tendency of compound to hydrolysis, the higher the inhibition effect (compare with).

Since withdrawal of silicon atom from oxygen increases the acid-hydrolytic resistance of compounds, it should be expected that propargyl ethers of silicon-organic alcohols will be more effective as corrosion inhibitors than propargyloxysilanes. According to the data on relative hydrolytic resistance, the propargyl ethers of α-siliconorganic alcohols must show more effective anticorrosion properties than β-analogs. Comparison of protective of properties both types of ethers (Table 4) clearly confirms the stated supposition (Qurbanov, 1975:121).

Further, as is known, existence of ring conjugate system of π-bonds in aromatic compounds stipulates their ability to flatly adsorb on metal surface. In consequence at that it is logical to except high anticorrosion properties of compounds containing propargyloxygroup and benzene ring. Indeed, propargyloxybenzene actively inhibits steel corrosion in hydrochloric acid. However, introduction of saturated hydrocarbon substituents in to the aromatic ring of the latter exercises a negative influence on inhibitory effect8. To single-meaningly connect this fact with decrease of triple bond polarization under on influence of electronodonor substituent in aromatic ring seems to us incorrect because, otherwise, introduction of substations with–I-effect into aromatic ring would increase metal protection degree that is not observed in reality. In our opinion (Qarayev,1977:72), the indicated phenomenon is stipulated by antagonism between substituent and metal surface in electron interaction with aromatic ring. In this competition the substituent gains the upper hand, of course because its bond with ring is more stable. Here the substituent creates spatial barriers for adsorption of benzene ring on metal surface. If these arguments are right, their confirmation should be expected in series of propargyl ethers of arilalkanols, in which the conjugate effect between aromatic ring and propargyloxygroup is excluded, because they have been firmly isolated by «buffer» hydrocarbon fragment.

The results of investigations carried out by us (Qarayev, 1978:10) (Table 5) testify that the degree of protective action of propargyl ethers of arylalkanols mainly depend on existence or absence of substituents (of any nature) in aromatic ring. The degree is maximum in their absence.

So, propargyl ethers of α- and β-methylbenzyl and also α- and β-phenylethyl alcohols (Table 5), having the same chemical composition (C11H12O), essentially differ by value of inhibitory effect. In this case ethers with monosubstituted benzene ring have an overt advantage. This regularity is typical for homological by composition (C12H14O) propargyl ethers of α-para-tolyl- and benzylethanols.

From comparison of anticorrosion indices of propargyl ethers of isomeric o- and p-methylbenzyl alcohols it is evident that at ortho-position substituent the rate of corrosion at temperatures 60 and 1000 C is twice more. It is an obvious testimony of spatial impediments by substituent («ortho-effect») for adsorption of flat aromatic ring on metal surface.

The visible influence on corrosion inhibition degree is exercise by the nature of substituent in aromatic ring. So, at 1000 C the inhibitory effect of alkylsubstituted (in ring) ether is five times more than that of bromosubstituted analog.

The stated facts allow to admit that in similar type compounds the less the contribution of aromatic group to total inhibition degree the stronger the «disturbing» ability of substituent by means of polar interaction with π-electron at the ring is expressed. The confirmation of above-mentioned is that even introduction of additional adsorption centre (C≡C) in to the structure of aralkylpropargyl ethers leads to weakening of protective action. So, from comparison of inhibitor properties of two compounds described by general formula C6H5(C≡C)4CH(CH3)-OCH2≡CH (n=0,1) one can see that efficiency of ether, containing one triple bond (n=0) in three times bigger than in the case of ether with two triple bounds (n=1).

Among non-aromatic ethers, vice versa the increase of efficiency of anticorrosion action should be expected with increase of a number of triple bond C≡C, especially if the latters are a part of propargyloxygroups. The correctness of this proposition is illustrated by comparative data (Table 6) obtained by us during investigation of protective properties of mono-and dipropargyl ethers of acyclic C2-C4 glycols in steel corrosion in hydrochloric acid. The most efficiency here is exhibited by symmetrical dipropargyl ethers of ethane- and 1,3-propanediols, the inhibitor effect of which progressively increases with increase of aggressive medium temperature. The degree of metal protection from corrosion by these compounds of temperature 100 0C reaches 99,9%. It is an extremely important advantage of created inhibitors, since known industrial inhibitors of acid corrosion, many of which are the nitrogen containing organic compounds (PB-5, Katapin-A, Katapin-K, ets) lose their protective properties of temperature >700C (Turbina,1965:124), Radionova, 1965: 93) and (Balizin, 1965:148).

Thus as a result of study of interrelation between heteroatomic propargyl compounds structure and their anticorrosion properties conducted by us, there have been revealed general regularities lying in the base of inhibition process, which allow to predict the inhibiting activity of substances of similar structure in acid corrosion of metal. Some highly effective, high-temperature inhibitors of steel corrosion in solution of hydrochloric acid have been created including the propargyl ethers of α-and β-phenylethanol and β-phenylisopropanol as well as dipropargyl ethers of ethylene glycol and 1,3-propandiol, which can be recommended for a wide use in conditions connected with production, transporand application of hydrochloric acid.

At present time there are documentary confirmations of efficiency of use of the corrosion inhibitors created by us in semi-industrial and industrial scale.

For example, the dipropargyl ether of ethylene glycol successfully endured the pilot semi-industrial tests as inhibitor of corrosion during hydrochloric acid pickling of steel articles(covered by technological scale and rust), preceding application zinc coating on them. The performed tests by us testify that the given inhibitor:

-eliminates the irritation of surface of the products and improves their outward appearance;

-reduces the metal losses during pickling (in comparison with pickling in HCl without inhibitor):

-inhibits hydrogenation and preserves the initial mechanical characteristics (strength, plasticity, ets) of steel;

-does not worsen the strength of coupling of base with zinc cover and the outward appearance of the latter.

These qualities allowed to recommend dipropargyl ether of ethylene glycol as corrosion inhibitor during pickling of steel articles in hydrochloric acid of electroplating plants.

Propargyl ether of 2-phenylisopropanol has been applied as inhibitor in corrosion tests of different kinds of steel in solution of calcium chloride (which is used for crystallizer cooling of plant for production of potassium ferro-cyanide of Chernorechensk industrial association «Corund» city of Dzerjinsk). The tests testified that additions of this inhibitor effectively stop corrosion of carbon steels and stainless steels in hot (900 C) solution of calcium chloride. During a long time (>5 days) the inhibitor preserves its protective properties.

The propargyl ether of α-phenyl ethanol has been used as inhibitor in multi-tonnage processes of hydrochloric acid production and also production of phosphorus fertilizers and sulphuric acid with purpose of protecting metal equipment and pipelines from corrosion. It has been determined that application of inhibitor additions allows to essentially extend a service life of a steel equipment of industrial plants at the expense of their effective protection from acid corrosion. According to preliminary calculations the total effect of implementation of the corrosion inhibitor at the indicated plants makes up ~0,5 million manat a year. The same inhibitor has been subjected to industrial tests at thermal power stations «Mosenergo» with the aim to decrease of hydrogenation of steel pipes during scale removal. As a result it has been determined that the inhibitor improves the quality surface and decreases hydrogenation twice in comparison with the industrial corrosion inhibitor PB-5. The expected economical effect from inhibitor introduction makes up 10 thousand $ per one thermoelectric powerlant.

Taking into consideration the above-mentioned as well as easiness of industrial realization the extra ordinary simple and easy method for production of propargyl ether of α-phenyl ethanol from industrial (trade) initial products, it is possible to imagine the perspectives and scales of profits which are promised by its wide implementation in national economy.

Thus, the expounded material together with the last publications on this important problem (Balizin, 1965,148), (Qarayev, 2002:151), (Garayev, 2005: 356), Garayev, 2006:95) visually demonstrates the perspectives of application of propargyl compounds for protection of metals from corrosion.

3. Results

Table 1: Influence of substituents (R and R1) on protective properties of formals HC≡CCRR1OCH2C6H11-cycloadditives (10^{-2} mol/litre) on steel corrosion (10KP) in 4 N HCl, 80^0 C

R	R^1	Corrosion rate, ρ gram/m^2 -hour	Inhibitory effect γ
H	H	10.2	86.6
CH_3	C_4H_9	14.0	61.3
-$(CH_2)_4$ -		163.8	5.4
Control (without additives)		883.6	-

Table 2:Protective properties of ethers $RC{\equiv}CCH_2OCH_2C_6H_4CH_3$-m on steel corrosion (ST-10) in 4M HCl ($T=60^0$ C, τ =2 hours)

R	Corrosion rate ρ, gram/m^2 hour	Inhibitory effect γ
H	I.6	56.3
$C(CH_3)OH$	22.0	4.1
Control (without additives)	90.I	-

Table 3:Protective action of propargyloxysilanes $HC{=}CCH_2OSiRR'CH_2C_6H_5$ in steel corrosion (ST-3) additives (0.03 mol/litre) in 4 N HCl (τ =2 hours)

R	R^1	Corrosion rate, ρ gram/m^2 hour at temperature, ^{0} C		Inhibitory effect, γ at temperature, ^{0} C	
		80	100	80	100
H	CH_3	25.3	117.4	34.4	26.7
CH_3	CH_3	23.2	40.0	37.5	78.5
C_3H_3	C_2H_5	17.5	34.8	49.7	90.2
Control (without additives)		870	3139	-	-

Table 4: Protective action of propargyl ethers of triorganysilylalkanols $HC{\equiv}CCH_2OCH(CH_3)\text{-}(CH_2)_nSiCH_3RR^1$ addition (0.01 mole/liter) on steel corrosion (10 KP) in 4 N HCl (τ=1 hour)

n	R	R^1	Corrosion rate, ρ gram/m^2 hour at temperature, ^{o}C		Inhibitory effect γ at temperature, ^{0} C	
			60	100	60	100
1	C_2H_5	C_2H_5	9.3	19.5	35.8	100.5
1	C_3H_7	C_3H_7	9.4	17.2	35.4	113.9
zero	CH_3	CH_3	9.3	16.8	35.8	116.6
zero	C_6H_5	CH_3	6.5	14.1	51.2	138.9
Control (without additives)			332.6	1959	-	-

Table 5:Protective action of propargyl ethers of arylalkanols $HC{\equiv}CCH_2OCH(R)H_2$ additives (0,03 mol/litre) in steel corrosion (ST-10) in 4 N hydrochloric acid (τ=1 hour)

Ar	R	Corrosion rate, ρ, gram/m^2 hour t^0 C			Protection degree Z (%) at temperature, ^{0}C			Inhibitory effect γ at temperature, ^{0} C		
		25	60	100	25	60	100	25	60	100
n-$CH_3C_6H_4$	H	0,32	1,6	75,3	95,9	98,2	96,5	24,5	56,3	28,9
o-$CH_3C_6H_4$	H	0,29	3,2	144,0	96,3	96,4	93,4	27,0	28,1	15,1
$C_6H_5CH_2$	H	-	3,5	10,4	-	96,1	99,5	-	25,7	209,1
C_6H_5	CH_3	0,17	1.8	7,18	97,8	98,0	99,7	46,2	50,0	302,9
n-$CH_3C_6H_4$	CH_3	-	2,2	73,5	-	97,5	96,6	-	40,9	29,6
$C_6H_5CH_2$	CH_3	-	2.5	5,9	-	97,2	99,7	-	36,0	368,6
n· BrC_6H_4	CH_3	-	21,2	367,3	-	76,5	83,1	-	4,25	5,9
n· BrC_6H_4	H	-	21,0	-	-	76,7	-	-	4,3	-
$C_6H_5C{\equiv}C$	H	0,41	1,3	23,4	94,8	98,5	98,9	-	69,3	92,9
$C_6H_5C{\equiv}C$	CH_3	-	4,9	22,4	-	94,6	99,0	-	18,4	97,1
Control(without additives)		7,85	90,1	2175,0	-	-	-	-	-	-

Kaynaklar

- Garriere G. Technick, (1956), № 10, p. 281.
- Altzibeyeva A. I., Levin S.V. Inhibitors of corrosion of metal. Moscow: Chemistry, (1968), 262 p.
- Podobayev N.I., Voskresenskiy A.Q., Semikolenov G.F.(1965), In the Book Inhibitors of corrosion of metal. Moscow: Shipbuilding. (1965), p. 103.
- Qarayev S.F. Dissertation of Doctor of Chemical Sciences. Moscow Institute of Fine Chemical Technology after M. Lomonosov Moscow. (1981), 510 p.

- Balezin S.A., Voskresenskiy A.Q. In the Book Inhibitors of corrosion of metal Moscow: Moscow State Polytechnical Institute after V.I. Lenin. (1969), N 3, p.295.
- Qarayev S.F., Qarayeva Sh.V., Mamedov F.V. Chemistry of heteroatomic propargyl compounds. Moscow. Chemistry,(1993), 150 p.
- Balezin S.A., Kurbanov F.K., Podobayev N.I. Metal protection, (1965), v. 1, p. 337.
- Kurbanov F.K., Sadikov K.M., Kuchkarov A.B. Metals protection, (1973), v. 9, N 5, p. 740.
- Balezin S.A., Podobayeva N.I., Voskresenskiy A.Q., Vasilyev V.V. Proceedings. (1968). International congress on metal corrosion.-Moscow: Mir, 1968, part 2, p 7.
- Podobayev N.I., Kotov V.I. Journal of Applied Chemistry, (1969), v. 42, N 7, p. 1569.
- Putilova I.N., Lolua A.M., Suponitzkaya I.I., Maslova Q.M, Metal protection, (1968), v. 4, p. 392.
- Rozenfeld I.L. Inhibitor corrosion, Moscow, Chemistry, (1977), 350 p.
- Podobayev N.I., Voskresenskiy A.Q., Semikolenov Q.F. Metals protection (1967), v.3, N 1, p.112.
- Garayev S.F. Progress in synthesis of acetylene 1,4-dioxane. Science Without Borders, Trans actions of the International Academy of Science. v. 1. (2003/2004), Baku-Innsbruck, p.306.
- Podobayev N.I., Novikov V.E., Voskresenskiy A.Q. Proceeding of Moscow State Polytechnic Institute after V.I Lenin. (1971), N 340, p. 32.
- Podobayev N.I., Novikov V.F., Voskresenskiy A.Q. In the Book: Inhibitor of corrosion of metals. Moscow: Moscow State Polytechnic Institute after V.I Lenin (1970), p 101.
- Qarayev S.F., Habib Rakhman Tukhi., Tzalikova Z.M. In the Book: Organic reagents and goods of everyday chemistry on base of petrochemical raw materials. Ufa Petroleum Institute, Ufa,(1983), p.34.
- Qarayev S.F., Shixhiyev I.A., Djafarov D.S., Khabibova A.K., Podobayev A.K. Corrosion and protection in oil and gas industry, 1976, N 1, p. 7.
- Ivanov E.S., Qarayev S.F., Mamedov A.A., Yegorova V.V. Journal of Applied Chemistry, (1981), v.54, N 9, p.1955.
- Qarayev S.F., Balezin S.A., Ivanov Y.S., Aliyeva S.Z., Shikhiyeva I.A. Corrosion and protection in oil and gas industry, (1976), N 7, p. 17.
- Ivanov Y.S., Qarayev S.F., Mamedov A.A., Koroleva L.A. Journal of applied chemistry, (1980), v.53 N 1, p. 228.
- Sadikov A.S., Kurbanov F.K., Denisova A.N., Kuchkarev A.B. Reports of Science of Academy USSR, (1971), v. 201, N 3, p. 665.
- Qarayev S.F., Khabibova A.K. Transaction of Technical institution of higher education of Azerbaijan. (2000), N 3-4, p. 23.
- Abdullayev Sh.U., Makhsumov A.Q., Afansyeva O.V. IV All-Union conference on acetylene chemistry and its derivatives. Reports. Alma-Ata, Academy of science of Kazakhstan, (1972), v. 3, p 420.
- Andrianov K.A, Qarayev S.F, Djafarov D.S, Shikhiyev I.A. Reports of Academy of science of USSR. (1976), v. 229, N 5, p 117.

- Qarayev S.F., Shikhiyeva I.A., Khabibova A.K. I All-Union symposium Structure and reactivity of silicon organic compounds. Thesis of report, Irkutsk, (1977), p 253.
- Malov L.V., Kluchnikov N.Q., Sheludyakov V.B., Viktorov N.A. In the book Inhibitor of metal corrosions- Moscow, (1972), p. 121.
- Qurbanov F.K., Ayapergenov K.D., Kuchkarev A.B., Sarankina S.A. Transaction of Academy of Science of Turkmenian SSR, Series of physical, technical, chemical and geological sciences, (1975), N 5, p 121.
- Qarayev S.F., Shikhiyev I.A. Scientific technical conference «Inhibitor corrosion» (V Negreyev reading). Thesis of report, Baku, (1977), p. 72.
- Qarayev S.F., Kaziyeva S.T., Shikhiyev I.A. Corrosion and protection in oil and gas industry, (1978), N 2, p 10-12.
- Turbina Y.Q., Kluchnikov N.Q. In the book: Inhibitor of metal corrosion-Kiev, Shipbuilding (1965), p. 124.
- Radionova V.I., Sinyagina E.A., Qromova L.A. Book “Inhibitor of metal corrosion”-Kiev, shipbuilding, (1965), p. 93.
- Balizin S.A., Radimova V.I., Ignatyeva M.A., Bulavina B.S. In the book: Inhibitor of metal corrosion-Kiyev, shipbuilding, (1965), p 148.
- Qarayev S.F., Mekthiyeva V.Z., Agayev N.M., Djarchiyeva S.S. Material of all-Union scientific-practical conference «Development, production and using of Chemical reagents for oil and gas industry» Moskow. (2002), p. 151.
- Garayev S.F., Talybov G.M., Nuriyeva U. G. Eighth Baku International Congress «Energy ecology, economy» in association with UNESCO and Urmia University / Iran. Baku. (2005), p. 356.
- Garayev S.F., Talybov G.M. 3rd International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry. 27-29 march (2006). Ghardaia, Algeria, p.95

FOOD ENGINEERING

Antıoxıdant Actıvıty, Phytıc Acıd And Mıneral Content of Pasta Made From Lupın Flour and Resıstant Starch Supplemented Wıth Vıtal Gluten and/or Transglutamınase

Elif Yaver, Nermin Bilgiçli
[1]Necmettin Erbakan University, Engineering Faculty, Department of Food Engineering, Konya, Turkey.
elifyaver@hotmail.com

Abstract: In this study, vital gluten, transglutaminase and vital gluten + transglutaminase combination were used to improve the quality of pasta prepared with two different lupin flour (debittered by traditional method and ultrasound application) at 15% level and resistant starch type 4 (RS4) at 10% level. The effects of additives and 15% lupin flour + 10% RS4 addition on the total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and mineral content of pasta were determined. Compared to lupin flour debittered by traditional method, the use of ultrasound-treated lupin flour in pasta had no adverse effect on the total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and mineral content. Addition of 15% lupin flour + 10% RS4 decreased phytic acid and increased Ca, P, Mn and Zn content of pasta compared to 100% semolina pasta. The additives revealed similar total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and mineral content to pasta containing 15% lupin flour + 10% RS4.
Keywords: Vital gluten, Transglutaminase, Lupin (Lupinus albus L.), Resistant starch, Pasta

1. Introduction

Pasta is one of the most popular staple foods around the world. It is cheap, easy-to-prepare and nutritious. So, it has been extensively used in fortification. However, use of gluten-free flours in pasta generally causes an inferior quality compared to semolina pasta due to the dilution of gluten content. Some researchers suggest use of additives such as vital gluten, enzymes, hydrocolloids and emulsifiers to improve the quality of enriched pasta (Marti and Pagani, 2013; Rosa-Sibakov et al., 2016).

Addition of vital gluten could improve the texture, cooking quality and sensory properties of pasta made with low protein or gluten-free flours (Majzoobi et al., 2011). Transglutaminase enzyme catalyzes an acyl-transfer reaction between glutamine and lysine residues of proteins to form covalent cross-links. It has been widely used to enhance the quality of food products. Many positive effects of transglutaminase on cooking quality, textural and sensory properties have been reported in pasta (Basman et al., 2006; Aalami and Leelavathi, 2008; Takacs et al., 2008).

Lupin (Lupinus albus L.) is a leguminous crop that is a good source of proteins, dietary fibers, unsaturated fatty acids, vitamins and minerals. Consumption of lupin in the human diet may provide health benefits on diabetes, cholesterol, obesity, cardiovascular diseases and some types of cancer (Prusinski, 2017). It is an excellent ingredient to develop functional food formulations owing to its chemical composition.

Resistant starch (RS) is the fraction of starch that is not absorbed in the small intestine but fermented in the colon (Asp, 1992). It is classified as dietary fiber and widely used as a functional ingredient in food products (Miller et al., 2011).

The aim of this study was to investigate the effects of vital gluten, transglutaminase and combination of vital gluten + transglutaminase on the total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and mineral content of pasta enriched with 15% lupin flour + 10% resistant starch type 4 (RS4).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Durum wheat semolina was procured supplied from Selva (Konya, Turkey). RS4 was obtained from a commercial manufacturer in Konya (Turkey). Vital gluten and transglutaminase enzyme were supplied from Vatan Enzyme (İstanbul, Turkey) and SternEnzym (Ahrensburg, Germany), respectively.

Lupin flour debittered by traditional method (LFTM) and lupin flour debittered by ultrasound application (LFUA) used in this study were obtained described as in our previous study (Yaver, 2021). For this purpose, two debittering processes including traditional method (144 h) and ultrasound application (at 25°C for 25 min sonication every 4 h, 60 h in total) were applied to bitter lupin seeds (Lupinus albus L.). The debittered seeds were ground and stabilized by a dry roasting method.

2.2. Methods

Pasta production

Semolina (100%) pasta was prepared using 100:30 semolina:water ratio (w/v) according to Brennan and Tudorica (2007) with a pilot pasta extruder (La Monferrina Dolly, Moncalieri, Italy). The shaped samples were dried in a pilot-scale dryer (La Monferrina EC50, Moncalieri, Italy) at low temperatures. In additive-free pasta containing lupin flour and RS4, semolina was replaced with 15% LFTM/LFUA + 10% RS4. To produce pasta with 15% lupin flour + 10% RS4 and additives, vital gluten (at the amount of the diluted gluten), transglutaminase (0.5%) and vital gluten+transglutaminase were supplemented into pasta formulations.

Laboratory analysis

Total phenolic content was determined using the Folin-Ciocalteu method (Gamez-Meza et al., 1999; Beta et al., 2005).
Antioxidant activity was measured by a free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) method (Gyamfi et al., 1999; Beta et al., 2005).
Phytic acid content of the samples was determined according to Haug and Lantzsch (1983).
Mineral content was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) (Varian Vista AX, Zug, Switzerland) according to Skujins (1998).

Statistical analysis

The statistical analysis was performed using TARIST 4.01 (Ege University, İzmir, Turkey) software (Düzgüneş et al., 1987).

3. Findings

Total phenolic content of pasta samples is shown in Figure 1. Compared to pasta prepared with 100% semolina, addition of lupin flour and RS4 decreased total phenolic content of pasta. This may be related to the lower total phenolic content of debittered lupin flour compared to semolina (Yaver, 2021). Total phenolic contents of pasta samples supplemented with vital gluten and/or transglutaminase were close to pasta containing 15% LFTM/LFUA + 10% RS4.

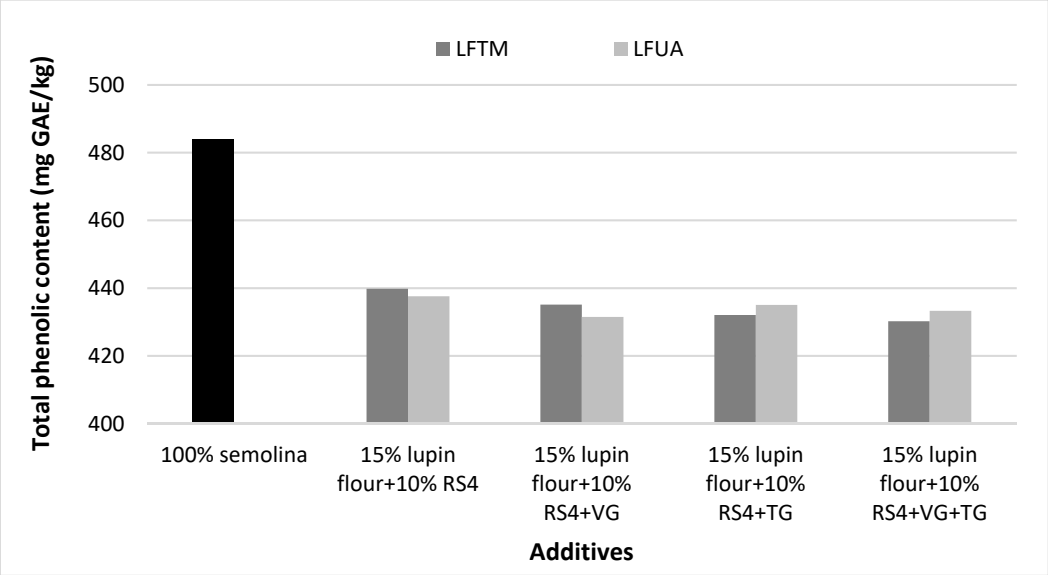


Figure 1. Total phenolic content of pasta samples (LFTM: Lupin flour debittered by traditional method; LFUA: Lupin flour debittered by ultrasound application; RS4: Resistant starch type 4; VG: Vital gluten; TG: Transglutaminase)

Antioxidant activity of pasta samples is presented in Figure 2. The highest antioxidant activity value was observed in 100% semolina pasta. When the lupin flour and RS4 were added, antioxidant activity of pasta was reduced compared to 100% semolina pasta. A similar result was reported by Çevik (2016) who found a decrease in the antioxidant activity of tarhana with the addition of 10-20% lupin flour. The use of LFUA in pasta revealed similar antioxidant activity to pasta produced with LFTM. The additives had no negative effect on the antioxidant activity of pasta containing 15% lupin flour + 10% RS4.

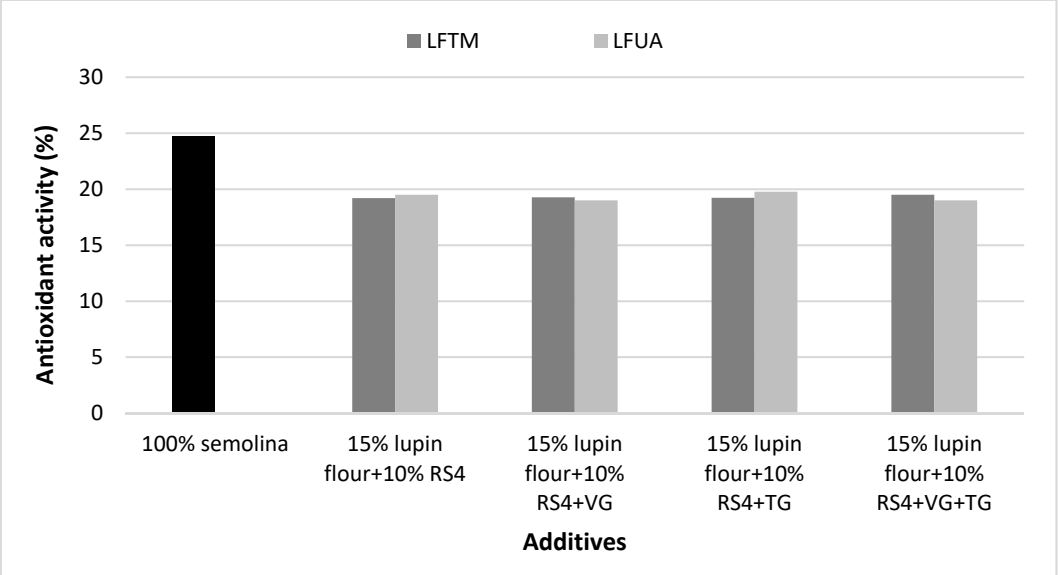


Figure 2. Antioxidant activity of pasta samples (LFTM: Lupin flour debittered by traditional method; LFUA: Lupin flour debittered by ultrasound application; RS4: Resistant starch type 4; VG: Vital gluten; TG: Transglutaminase)

Phytic acid content of the samples is given in Figure 3. Whereas pasta prepared with 100% semolina had the highest phytic acid content, addition of 15% lupin flour + 10% RS4 decreased phytic acid content of pasta. The decrease may be attributed to the very low phytic acid content of RS4 (Yaver, 2021). Aribas et al. (2020) reported that phytic acid content of pasta decreased with the use of RS4 (15, 20 and 25%) in pasta formulation in comparison with control pasta. Phytic acid content of pasta prepared with additives was close to additive-free pasta containing lupin flour and RS4.

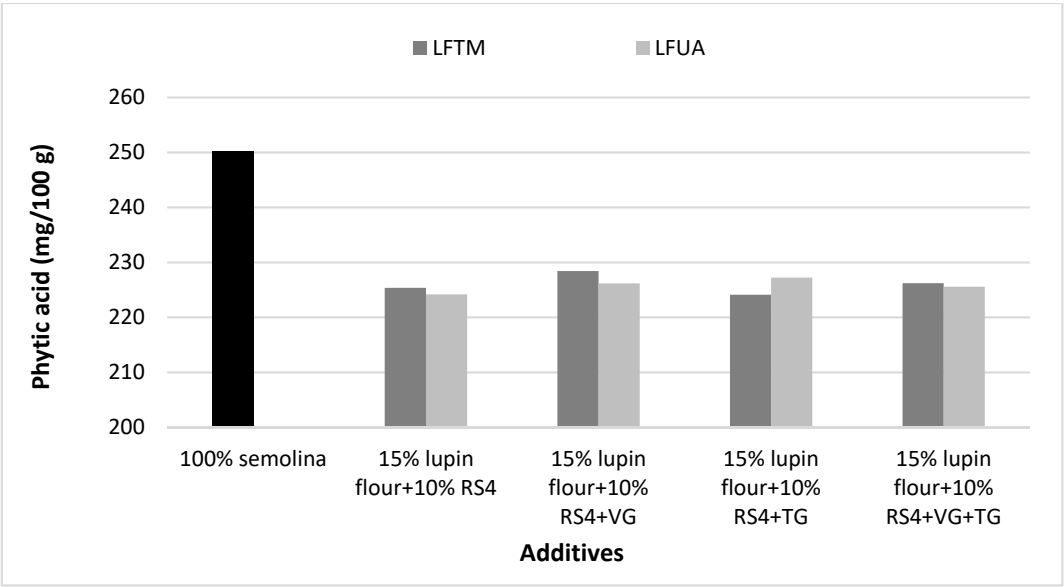


Figure 3. Phytic acid content of pasta samples (LFTM: Lupin flour debittered by traditional method; LFUA: Lupin flour debittered by ultrasound application; RS4: Resistant starch type 4; VG: Vital gluten; TG: Transglutaminase)

Ca, K, Mg and P contents of pasta samples are shown in Figure 4. While Ca and P content of pasta samples increased with the addition of 15% lupin flour + 10% RS4, K content of 100% semolina pasta was higher than pasta containing lupin flour and RS4. Vital gluten, transglutaminase or vital gluten+ transglutaminase addition did not show a noteworthy difference in terms of Ca, K, Mg and P content of pasta.

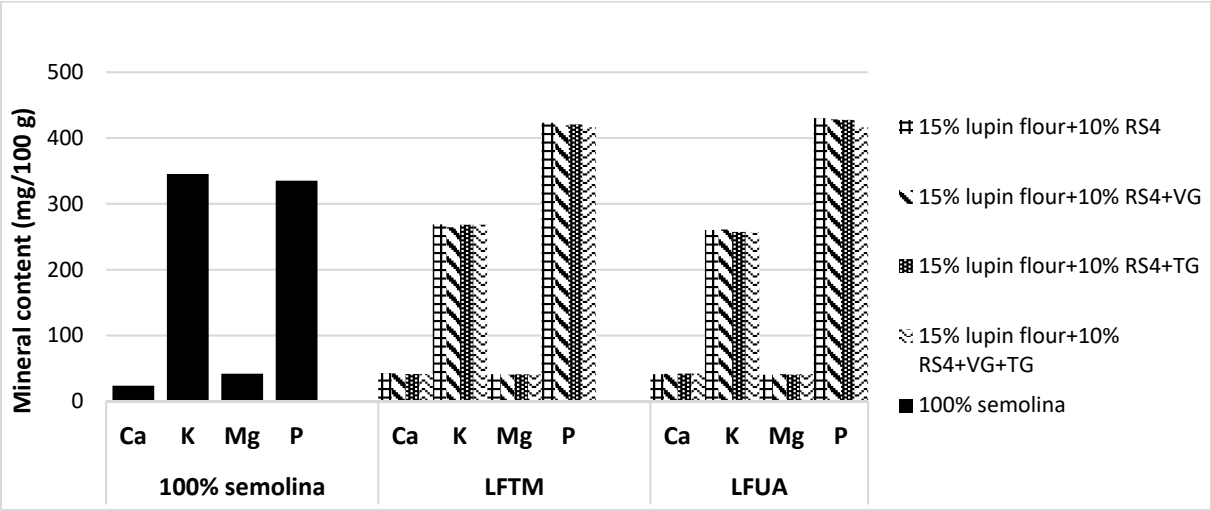


Figure 4. Ca, K, Mg and P content of pasta samples (LFTM: Lupin flour debittered by traditional method; LFUA: Lupin flour debittered by ultrasound application; RS4: Resistant starch type 4; VG: Vital gluten; TG: Transglutaminase)

Cu, Fe, Mn and Zn contents of the samples are given in Figure 5. Pasta containing 15% lupin flour + 10% RS4 with/without additives had higher Mn and Zn content than pasta formulated with 100% semolina. This result may be attributed to the higher mineral content of lupin flour than semolina (Yaver, 2021). Torres et al. (2007) reported that Ca, P and Zn contents of pasta containing 10% lupin flour were higher than control. Cu, Fe, Mn and Zn contents of pasta supplemented with additives were close to additive-free pasta containing 15% lupin flour + 10% RS4.

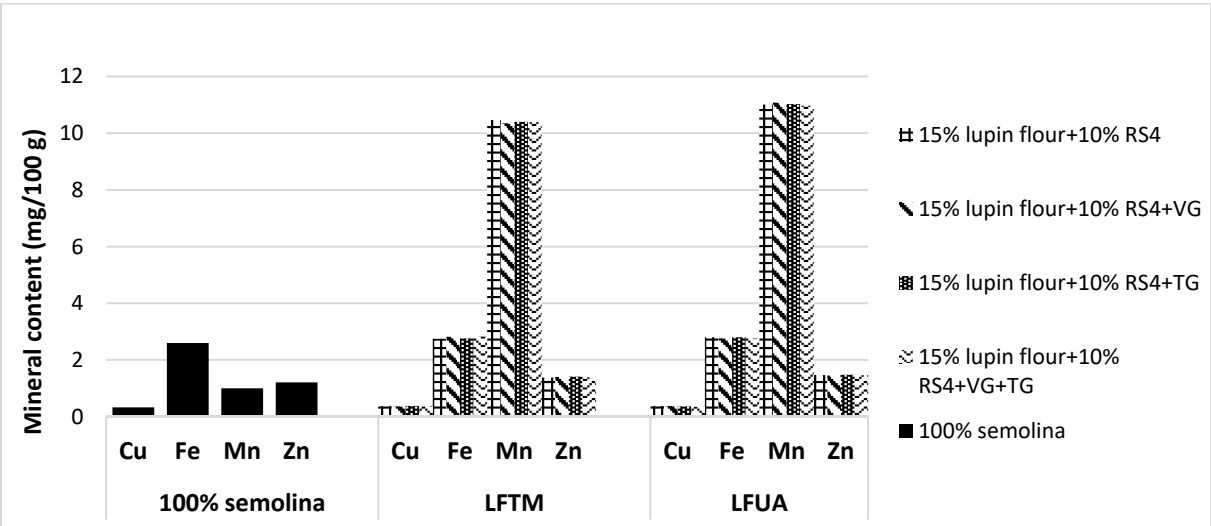


Figure 5. Cu, Fe, Mn and Zn content of pasta samples (LFTM: Lupin flour debittered by traditional method; LFUA: Lupin flour debittered by ultrasound application; RS4: Resistant starch type 4; VG: Vital gluten; TG: Transglutaminase)

4. Results

Compared to 100% semolina pasta, addition of 15% LFTM/LFUA + 10% RS4 decreased total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and K content, but increased Ca, P, Mn and Zn content of pasta. In terms of lupin flour type, use of LFUA in pasta formulation did not show a negative effect on total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and mineral content of pasta. Supplementation of pasta with vital gluten, transglutaminase and combination of vital gluten + transglutaminase presented similar total phenolic content, antioxidant activity, phytic acid and mineral content to additive-free pasta containing 15% lupin flour + 10% RS4.

Acknowledgement

The debittering and stabilization processes applied in the production of lupin flours used in this study were supported within the scope of the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) project numbered 119O071.

References

- Aalami, M. and Leelavathi, K. (2008). Effect of Microbial Transglutaminase on Spaghetti Quality. Journal of Food Science, 73 (5), pp. 306-312.
- Aribas, M., Kahraman, K. and Köksel, H. (2020). In vitro Glycemic Index, Bile Acid Binding Capacity and Mineral Bioavailability of Spaghetti Supplemented with Resistant Starch Type 4 and Wheat Bran. Journal of Functional Foods, 65, 103778.
- Asp, N. G. (1992). Resistant Starch. Proceedings from the Second Plenary Meeting of EURESTA: European FLAIR Concerted Action No. 11 on Physiological Implications of the Consumption of Resistant Starch in Man. Preface. European Journal of Clinical Nutrition, Suppl. 2:S1.
- Basman, A., Koksel, H. and Atli, A. (2006). Effects of Increasing Levels of Transglutaminase on Cooking Quality of Bran Supplemented Spaghetti. European Food Research and Technology, 223, pp. 547-551.
- Beta, T., Nam, S., Dexter, J. E. and Sapirstein, H. D. (2005). Phenolic Content and Antioxidant Activity of Pearled Wheat and Roller-Milled Fractions. Cereal Chemistry, 82, pp. 390-393.
- Brennan, C. S. and Tudorica, C. M. (2007). Fresh Pasta Quality As Affected By Enrichment of Nonstarch Polysaccharides. Journal of Food Science, 72, pp. 659-665.
- Çevik, A. (2016). Utilization of Quinoa, Buckwheat and Lupin Flour in Tarhana for Nutritional Enrichment. MSc Thesis, Necmettin Erbakan University Food Engineering Department, Konya, Turkey, pp. 113.
- Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O. and Gürbüz, F. (1987). Araştırma ve Deneme Metodları (İstatistiksel Metodları-II), Ankara University Press., No: 1021, Ankara, Turkey, pp. 73.
- Gamez-Meza, N., Noriega-Rodrigues, J. A., Medina-Juarez, L. A., Ortega Garcia, J., Cazarez-Casanova, R. and Angulo-Guerrero, O. (1999). Antioxidant Activity in Soybean Oil of Extracts from Thompson Grape Bagasse. Journal of the American Oil Chemists Society, 76, pp. 1445-1447.

- Gyamfi, M. A., Yonamine, M. and Aniya, Y. (1999). Free Radical Scavenging Action of Medical Herbs From Ghana: Thonningia sanguinea on Experimentally-Induced Liver Injuries. General Pharma, 32, pp. 661-667.
- Haug, W. and Lantzsch, H. J. (1983). Sensitive Method for the Rapid Determination of Phytate in Cereals and Cereal Products. Journal of the Science of Food and Agriculture, 34, pp. 1423-1426.
- Majzoobi, M., Ostovan, R. and farahnaky, A. (2011). Effects of Gluten Powder on the quality of Wheat Flour Spaghetti Cooked in Distilled or Salted Water. Journal of Texture Studies, 42, pp. 468-477.
- Marti, A. and Pagani, M. A. (2013). What Can Play the Role of Gluten in Gluten Free
- Pasta? Trends in Food Science and Technology, 31, pp. 63-71.
- Miller, r. A., Jeong, J. and Maningat, C. C. (2011). Effect of RS4 Resistant Starch on Extruded Ready-to-Eat (RTE) Breakfast Cereal Quality. Cereal Chemistry, 88, pp. 584-588.
- Prusinski, J. (2017). White Lupin (Lupinus albus L.) - Nutritional and Health Values in Human Nutrition - A Review. Czech Journal of Food Sciences 35, pp. 95-105.
- Rosa-Sibakov, N., Heiniö, R. L., Cassan, D., Holopainen-Mantila, U., Micard, V., Lantto, R. and Sozer, N. (2016). Effect of Bioprocessing and Fractionation on the Structural, Textural and Sensory Properties of Gluten-Free Faba Bean Pasta. LWT-Food Science and Technology, 67, pp. 27-36.
- Skujins, S. (1998). Handbook for ICP-AES (Vartian-Vista). A Short Guide to Vista Series ICP-AES Operation. Variant Int. AG, Zug, version 1.0, Switzerland.
- Takacs, K., Gelencser, E. and Kovacs, E. T. (2008). Effect of Transglutaminase on the Quality of Wheat-Based Pasta Producst. European Food Research and Technology, 226, pp. 603-611.
- Torres, A., Frias, J., Granito, M., Guerra, M. and Vidal- Valverde, C. (2007). Chemical, Biological and Sensory Evaluation of Pasta Products Supplemented with α- galactoside Free Lupin Flours. Journal of the Science of Food and Agriculture, 87, pp. 74-81.
- Yaver, E. (2021). Production of Lupin Flour with Prolonged Shelf Life and Utilization in Pasta and Bread Production for Improvement Nutritional-Functional Properties. Unpublished Ph.D Dissertation, Necmettin Erbakan University Department of Food Engineering, Konya, Turkey, pp. 314.

Utilization of Edible Insects as Protein Source in Cereal-Based Foods

Elif Yaver
Necmettin Erbakan University, Engineering Faculty, Department of Food Engineering, Konya, Turkey.
elifyaver@hotmail.com

Abstract: Edible insects are the main source of nutrients for many populations. They are rich in protein, fat, dietary fibers, vitamins and minerals. The insects can help alleviate hunger and malnutrition. Nowadays, edible insects as a protein source are widely used to develop functional food formulations. The use in an invisible form of insects can increase their acceptability by the consumers. There are many studies on cereal-based products including bread, pasta, noodle, cookie, cracker and cereal bar made from various edible insect products in the literature. The review report is on the current knowledge about nutritional composition of edible insects and use of edible insect products as a protein source to prepare different cereal-based foods. The high potential of edible insects in developing protein-rich products is demonstrated.
Keywords: Edible insects, Cereal-based foods, Protein

1. Introduction

Entomophagy has long been part of the tradition of certain cultures in Asia, Africa and South America. Currently, researchers are focused on sustainable food and protein sources due to the growing population (Cappelli et al., 2020). The high nutritional value of edible insects is of interest to researchers due to their potential use in food products (Osimani et al., 2018). Edible insects are a cheaper alternative to conventional protein sources. Also, they are rich sources of fat, vitamins (especially vitamin B) and minerals (e.g. Fe, Se and Zn). More than 1900 insect species are consumed as a healthy food source worldwide (van Huis, 2013).

There are many species of edible insects. Different insects are consumed in different regions. It is stated that 2.5 billion people consume insects worldwide, mostly in low-income countries. The use of an invisible form of insects in foods has improved the acceptance by European consumers with high nutritional properties and good taste (Zhou, 1982).

Edible insects have desirable chemical properties, making them useful in a variety of foods. Cereal-based products such as bread, pasta and cookie are among the most popular foods in the world. Therefore, the aim of this paper is to review the use of edible insects in cereal-based foods.

2. Edible insects

Edible insects can provide a high amount of protein using less land and water compared to animals (Dennis et al., 2010). The most consumed insect species are Coleoptera (31%), Lepidoptera (18%), Hymenoptera (14%), Orthoptera (13%), Hemiptera (10%), Isoptera (3%), Odonata (3%), Diptera (2%) and other orders (5%) (van Huis et al., 2013).

Many of edible insects contain 27-68% protein, 10-25% fat, 1.0-7.0% ash, 698-2226 mg/kg Ca, 2469-10946 mg/kg K, 631-2191 mg/kg Mg, 3806-6334 mg/kg P, 25-560

mg/kg Fe and 78-298 mg/kg Zn (Feng et al., 2018). The insects also have high contents of essential amino acids and unsaturated fatty acids (Lian et al., 2008).

Edible insect rearing requires less investment and reduces greenhouse gas emissions compared to livestock farming (Ryu et al., 2017). Also, edible insect farming can reduce pesticide usage. However, the insects have some disadvantages that limit their consumption, such as pathogenic microorganisms, anti-nutritional factors, allergenicity and consumer distaste (Patel et al., 2019).

3. Cereal-based foods

Edible insects are consumed as directly or food ingredient by humans. Various researchers investigated that the use of edible insects in a variety of cereal-based foods. Some findings obtained by researchers are summarized below.

3.1. Bread

Cappeli et al. (2020) showed that addition of cricket (Acheta domesticus) flour and mealworm (Tenebrio molitor) flour affected dough and bread properties. The use of 15% cricket flour or mealworm flour increased protein, fat and ash content and decreased the degree of softening of dough and bread volume.

Osimani et al. (2018) reported that bread supplemented with 10% cricket powder had higher protein, essential amino acid, fat, fiber and ash content compared to control. Sensory analysis results demonstrated that the highest global liking score was observed in control and the lowest value was obtained in bread containing 30% cricket powder. They suggested that the use of 10% cricket powder had good suitability for the production of enriched bread.

de Oliveira et al. (2017) demonstrated that bread formulated with 10% cinereous cockroach (Nauphoeta cinerea) flour had higher protein and fiber content than control. Addition of 10% cockroach flour decreased bread specific volume but increased hardness value. They reported that addition of 10% cockroach flour to bread showed a high of acceptance index (>75%).

da Rosa Machado and Thys (2019) found that addition of 10% cricket powder (Gryllus assimilis) increased protein content of gluten-free bread by about 40%. They reported that cricket powder can be used to enrichment of gluten-free bread with good technological quality.

Gonzalez et al. (2019) reported that bread containing Acheta domestica flour had similar specific volume and texture properties to the control. They suggested that insect flour can be used to improve nutritional properties of bread without remarkably affecting dough properties and technological quality.

3.2. Pasta and noodles

Biro et al. (2019) produced buckwheat pasta using 5 and 10% silkworm flour. They found that water absorption of dough and, protein and fat content of pasta increased with the increasing level of silkworm flour. Also, they reported that 10% insect powder is a suitable ingredient to produce enriched food products.

Jakab et al. (2020) studied that the chemical characteristics of millet pasta with added cricket flour (5 and 10%) and noted that its addition enhanced antioxidant capacity, total polyphenol and protein content of pasta.

It was reported that noodles containing 15% grasshopper flour had higher protein, ash and crude fiber content than control. Addition of grasshopper flour increased cooking loss of noodles from 6.1% to 6.9% and decreased volume expansion from 236.7% to 215.6% compared to control (Çabuk and Yılmaz, 2020).

3.3. Cookies and crackers

Min et al. (2016) developed cookie formulations using mealworm powder (0, 12.5, 25 and 37.5%) and noted that hardness and redness of cookies increased with the addition of mealworm powder. Also, Ca, P, Mg, Na, K and essential amino acid contents of cookies prepared with mealworm powder were higher than control.

Zielinska and Pankiewicz (2020) found that increasing insect flour substitution in cookies increased protein, ash, antioxidant activity, slowly digested starch and redness, decreased carbohydrates, rapidly digested starch, lightness and yellowness. The spread ratio factor of cookies containing 10% mealworm flour was higher than control. On the contrary, Awobusuyi et al. (2020) reported that addition of sorghum-termite blend decreased spread ratio factor of cookies. Besides, enriched cookies had higher proteins, minerals and amino acids compared with control.

Akullo et al. (2018) investigated that effect of edible insects addition at 5, 10 and 15% levels on quality properties of crackers and reported that crackers formulated with 5% ground winged termite had high nutritional and sensory quality.

3.4. Other products

Indriani et al. (2020) stated that 20% replacement of brown rice flour by Bombay locust (Patanga succincta L.) powder resulted in a denser structure with less porosity compared to control. Enrichment of cake with 20% insect powder provided high protein content (20.8%) with good acceptability.

Azzollini et al. (2018) prepared extruded insect-enriched snacks with yellow mealworm larvae at 0, 10 and 20% levels. They found that addition of 20% mealworm flour increased protein, fat, ash and energy value and protein digestibility. Snacks containing 10% mealworm flour revealed acceptable textural quality.

Severini et al. (2018) studied that the quality and nutritional properties of 3D printed cereal-based snacks prepared with yellow mealworm larvae (0, 10 and 20%) and found that the printed snacks enriched with insect flour increased total essential amino acid and protein content. It was demonstrated that the enriched snacks had a higher diameter, weight and height compared to control.

Ribeiro et al. (2019) demonstrated that the use of defatting insect (Acheta domesticus and Gryllodes sigillatus) flour in cereal bar formulation increased ash, protein and crude fiber content. It was reported that the defatting process can improve the acceptance of insect-products.

4. Results

Edible insects are an alternative protein source for humans. The use of insects in food products can provide high-quality protein and nutrients with reduced water consumption and greenhouse gas emissions. Studies demonstrated that utilization of insects in an invisible form such as flour can be decreased food neophobia and disgust. The addition of edible insects to cereal-based foods can enhance nutritional quality of

end-products. Generally, the use of 10% insect flour can provide acceptable products by consumers.

References

- Akullo, J., Nakimbugwe, D., Obaa, B. B., Okwee-Acai, J. and Agea, J. G. (2018). Development and Quality Evaluation of Crackers Enriched with Edible Insects. International Food Research Journal, 25, pp. 1592-1599.
- Awobusuyi, T. D., Siwela, M. and Pillay, K. (2020). Sorghum–Insect Composites for Healthier Cookies: Nutritional, Functional, and Technological Evaluation. Foods, 9, 1427.
- Azzollini, D., Derossi, A., Fogliano, V., Lakemond, C. M. M. and Severini, C. (2018). Effects of Formulation and Process Conditions on Microstructure, Texture and Digestibility of Extruded Insect-Riched Snacks. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 45, pp. 344-353.
- Biro, B., Fodor, R., Szedljak, I., Pasztor-Huszar, K. and Gere, A. (2019). Buckwheat-Pasta Enriched with Silkworm Powder: Technological Analysis and Sensory Evaluation. LWT-Food Science and Technology, 116, 108542.
- Cappelli, A., Oliva, N., Bonaccorsi, G., Lorini, C. and Cini, E. (2020). Assessment of the Rheological Properties and Bread Characteristics Obtained by Innovative Protein Sources (Cicer arietinum, Acheta domesticus, Tenebrio molitor): Novel Food or Potential Improvers for Wheat Flour? LWT-Food Science and Technology, 118, 108867.
- Çabuk, B. and Yılmaz, B. (2020). Fortification of Traditional Egg Pasta (Erişte) With Edible Insects: Nutritional Quality, Cooking Properties and Sensory Characteristics Evaluation. Journal of Food Science and Technology, 57, pp. 2750-2757.
- da Rosa Machado, C. and Thys, R. C. S. (2019). Cricket Powder (Gryllus assimilis) As a New Alternative Protein Source for Gluten-Free Breads. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 56, 102180.
- de Oliveira, L. M., da Silva Lucas, A. J., Cadaval, C. L. and Mellado, M. S. (2017). Bread Enriched with Flour from Cinereous Cockroach (Nauphoeta cinerea). Innovative Food Science & Emerging Technologies, 44, pp. 30-35.
- Dennis, G. A. B. O., Itterbeeck, J. V., Heetkamp, M. J. W., Brand, H. V. D., Loon, J. J. A. V. and van Huis, A. (2010). An Exploration on Greenhouse Gas and Ammonia Production by Insect Species Suitable for Animal or Human Consumption. Plos One, 5, e14445.
- Feng, Y., Chen, X. -M., Zhao, M., He, Z., Sun, L., Wang, C. -Y. and Ding, W. -F. (2018). Edible Insects in China: Utilization and Prospects. Insect Science, 25, pp. 184-198.
- Gonzalez, C. M., Garzon, R. and Rosell, C. M. (2019). Insects as Ingredients for Bakery Goods. A Comparison Study of H. illucens, A. domestica and T. molitor flours. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 51, pp. 205-210.
- Indriani, S., Ab Karim, M. S. B., Nalinanon, S. and Karnjanapratum, S. (2020). Quality Characteristics of Protein-enriched Brown Rice Flour and Cake Affected by Bombay Locust (Patanga succincta L.) Powder Fortification. LWT-Food Science and Technology, 119, 108876.
- Jakab, I., Tormasi, J., Dhaygude, V., Mednyanszky, Z. S., Sipos, L. and Szedljak, I. (2020). Cricket Flour-Laden Millet Flour Blends' Physical and

Chemical Composition and Adaptation in Dried Pasta Products. Acta Alimentaria, 49 (1), pp. 4-12.

- Lian, Z. M., Li, W. B., Liu, W. X. and Wu, M. L. (2008). Application and Research Progress on Lipids from Chinese Insects. Journal of Yanan University (Natural Science Edition), 27, pp. 59–63.
- Min, K. –T., Kang, M. –S., Kim, M. –J., Lee, S. –H.i Han, J. –S. and Kim, A. –J. (2016). Manufacture and Quality Evaluation of Cookies Prepared with Mealworm (Tenebrio molitor) Powder. The Korean Journal of Food and Nutrition, 29, pp. 12-18.
- Osimani, A., Milanovic, V., Cardinali, F., Roncolini, A., Garofalo, C., Clementi, F., ... and Aquilanti, L. (2018). Bread Enriched with Cricket Powder (Acheta domesticus): A Technological, Microbiological and Nutritional Evaluation. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 48, pp. 150-163.
- Patel, S., Suleria, H. A. R. and Rauf, A. (2019). Edible Insects as Innovative Foods: Nutritional and Functional Assessments. Trends in Food Science and Technology, 86, pp. 352-359.
- Ribeiro, J. C., Lima, R. C., Maia, M. R., Almeida, A. A., Fonseca, A. J., Cabrita, A. R. J. and Cunha, L. M. (2019). Impact of Defatting Freeze-Dried Edible Crickets (Acheta domesticus and Gryllodes sigillatus) on the Nutritive Value, Overall Liking and Sensory Profile of Cereal Bars. LWT-Food Science and Technology, 113, 108335.
- Ryu, J. P., Shin, J. T., Kim, J. and Kim, Y. W. (2017). Consumer Preference for Edible Insect-Containing Cookies Determined By Conjoint Analysis: An Exploratory Study of Korean Consumers. Entomological Research, 47, pp. 74-83.
- Severini, C., Azzollini, D., Albenzio, M. and Dereossi, A. (2018). On Printability, Quality and Nutritional Properties of 3D Printed Cereal Based Snacks Enriched with Edible Insects. Food Research International, 106, pp. 666-676.
- van Huis, A. (2013). Potential of Insects as Food and Feed in Assuring Food Security. Annual Review of Entomology, 58, pp. 563-583.
- van Huis, A., Van Itterbeeck, J., Klunder, H., Mertens, E., Halloran, A. and Vantomme, P. (2013). Edible Insects: Future Prospects for Food and Feed Security. Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO Forestry Paper. Rome: FAO.
- Zhou, S. (1982). A History of Chinese Entomology. Science Press, Beijing, pp. 180-186.
- Zielinska, E. and Pankiewicz, U. (2020). Nutritional, Physiochemical, and Antioxidative
- Characteristics of Shortcake Biscuits Enriched with Tenebrio molitor Flour. Molecules, 25, 5629.

III. International Turkic World Congress on Science and Engineering
14-15 June 2021, Niğde - Turkey

The Importance of Cold Chaın Logistics in Dairy Products

Usman Mir Khan, Mesut Selamoglu
National Institute of Food Science and Technology, University of Agriculture, Faisalabad, 38000, Pakistan
Osmaniye Korkut Ata University, Bahce Vocational School, Department of Management and Organization, Logistics Programme, Bahce, Osmaniye, Turkey
usmanmirkhan@yahoo.com

Abstract: Logistics mode of cold-chain concerning fresh milk and dairy products is an important content of cold-chain logistics about dairy products, which is the key to determine the security of quality about fresh milk and dairy products, stabilize the price of dairy products, improve cold-chain circulation rate of dairy product and ensure the economic benefit and service quality of the cold-chain logistics about dairy product. One of the essential classifications of cold chain logistics is related to dairy products. The dairy products spoilage in the circulation, transport and marketing process can be reduced by cold chain logistics. Cold chain logistics of dairy products refers to system engineering in which products are stored at specific low temperature before production, storage, transportation, marketing and consumption. It is aimed to ensure high quality and prevent damage to foods.
Keywords: Dairy products, Logistic, Marketing, Cold chain, Cold chain logistic.

Introduction

Logistics is organization and implementation of a mostly complex integrated system. In addition, logistics is management of goods flow between point of origin and consumption to meet consumer requirements. The physical issues of logistic generally includes information flow, materials handling, inventory, production, packaging, transportation and ultimately security. Distribution logistics aims to deliver finished products to customer. Distribution logistics are needed: time, place, and production quantity which differs with time, place, and consumption quantity (Golnar et al., 2013; Degirmenci et al., 2017). The cold chain is set of actions and equipment applied to keep product within low temperature from time it is harvested to consumption. The cold chain, control temperature supply chain, defines un-interrupted refrigerated production, storage and distribution together with related equipment of logistics to maintain low temperature. It is used to preserve product and ensure the extend shelf life. The products include fresh agricultural prdocuts, photographic film, frozen food, seafood, pharmaceutical and chemical products (Seung and Kim, 2020).

In past years, rapid development of domestic logistics industry lead to increase in demand for dairy products. Logistics mode of cold-chain concerning fresh milk and dairy products is an important content of cold-chain logistics about dairy products, which is the key to determine the security of quality about fresh milk and dairy products, stabilize the price of dairy products, improve cold-chain circulation rate of dairy product and ensure the economic benefit and service quality of cold chain logistic about dairy product. The evaluation index system of cold chain logistic mode about fresh dairy product, uses the method of analytic hierarchy process to calculate weight of each index, introduces main factors which influence cold chain logistic mode of fresh dairy product. Then, based on the main factors and the visualization of supply chain, path to build a cold-chain logistics mode of dairy product, namely to construct the visual supply chain mode which should deem the dairy products production enterprise as the core enterprise, the third party or the fourth party coldchain logistics as the main

organization form. This mode can optimize the main factors concerning cold-chain logistics mode of dairy product, which is worthy of study and reference (Jianjun, 2015).

Dairy Products

Dairy products are produced from milk of mammals such as cattle, buffalo, goat, sheep, and camel. A facility that produce dairy products known as a dairy industry or dairy factory. Dairy products include following products which are . milk, cheese, ice cream, butter, yogurt and powder milk etc. Dairy products are consumed worldwide and their consumption depends upon how they are produced, how animals are handled and environmental factors influencing dairy industry (Fox and McSweeney, 2007).

Dairy products require more attention during the cold chain transportation because of risk they do to consumers if cold chain is broken. The dairy supply chain stories are about contamination news iin whole world which inlcude Listeria in ice cream to Salmonella in milk. The bacteria can be cultivate and proven deadly when dairy products have not been kept consistently cold. So, supply chain managers must do everything to ensure that dairy cold chain remains safe and intact. The Food Safety Modernization Act includes dairy as one of many categories of food covered with facilities during processing / packaging dairy require a well designed food safety plans. The control of this safety plan is under warehouses although they are not required to develop a food safety plan but still carry out measurements to minimize risk of contamination or spoilage. The modernize tools and equipment must also be used for cold chain management of dairy products (Fox and McSweeney, 2007; Frank, 2007).

The small dairy plants in villages produce soft and hard cheeses which don not have cooling chambers. The low budget and lack of money of plant owner lead to not development of cold room. While medium and large dairy plants produce many products like pasteurized and UHT milk, soft or hard and processed cheeses, yoghurt, cream, butter and ice cream etc. these all needs cooling and freezing after manufacturingso they plan and built cooling or freezing chambers. The substrates and end products msut be preserved in refrigerators or freezer till manufacturing or distribution processes (Ismail and El-Haisha, 2005).

Cold Chain Logistic

The “cold chain” term as special logistics chain required for frozen foods transportation which are sensitive to temperature variation during transport process. It includes transportation by thermal and refrigerated packaging methods and plan to protect integrity of product during shipment. Therefore, cold chain also meants for transportation from producer to consumer by cold storage, transport and similar operations to to ensure food with high quality and comply in accordance with proper safety (Golnar et al., 2013).

Cold chain logistics also called as specialized supply chain system to provides low temperature for fresh agricultural food products such as vegetables, fruits, meats and seafoods and it consists of procedures included as multilevel processing, transportation, storage, distribution and products retailing. The aim is to preserve the quality of foods, reduce deterioration and prevent contamination. Therefore, cold chain logistic has made meaningful importance and value in all industries (Fu and Zhou, 2019).

Cold chain logistic provide conservation of food nutritional properties until it reaches to consumers without addition of chemical additives. The use of cold chain logistic has became widespread due to increase in technological developments and energy efficiency. It provides all means for constant temperature maintenance of product which is not heat stable from the moment it is produced to the time it is used (Le, 2011). The Globalization has made relative distance much smaller between different regions of world, physical separation of such same regions is vey important reality. The greater the physical separation, the more likely freight can be damaged in one of complex transport operation involved. Therefore, some goods damaged by shocks while others damaged by temperature variations. So, quality of range of goods labeled as perishables, particularly food, degrades with time since they maintain chemical reactions which rate mostly mitigated with lower temperatures. It requires time and coordination for efficient move of shipment and every delay negative consequences notice if cargo is perishable. Therefore, pharmaceutical, medical and food industries are increasingly relying on cold chain technology to ensure that cargo does not become damaged or compromised during entire shipment processes (Le, 2011).

Many industry specialists have developed logistical expertise around the shipping of temperature sensitive products so they not only rely on major shipping service providers such as the United Parcel Service (UPS) and FEDEX. The potential to understand customs and environmental conditions, local rules, and estimation of the length and time of distribution route made logistics an important factor of global trades. So, logistics industry is growing with specialization and segmentation of cold chain shipping in many markets of global commodity chains. The dual development of spatial extension of supply chains supported by globalization and significant variety of goods in circulation is considered as new segments of active distribution industry. The cold chain enables many developing countries to take part in global perishable products market from an economic development perspective. The cold chain has many impacts by geographical perspective which are mentioned below (Li and Sun, 2015):

- **Global:** Specialization of agricultural functions for permitting transport of temperature sensitive food products to distant markets. It enables distribution of vaccines and other pharmaceutical or biological products.

- **Regional:** Support specialization of functions and economies of scale such as specialized laboratories.

- **Local:** Timely distribution to final consumer such as grocery stores and restaurants

Cold chain is now a days common in food and pharmaceutical industries. In pharmaceutical industries, specific time temperature tolerance vary depending on product being shipped but are generally 2 to 8 ° C (36 to 46 ° F). The cold chain for fresh produce cargoes is the most complex to operate. Because it is necessary to maintain additional product specific parameters such as air quality levels (oxygen, carbon dioxide, humidity etc.) (Li and Yu, 2019). These types of products are sometimes called cool cargo during transport and transient storage. Unlike other goods / merchandise, cold chain goods considered perishable and during transport towards destination even kept temporarily in cold stores thus it considered coommonly as cargo during its entire logistic cycles (Golnar et al., 2013; Li and Sun, 2015; Li and Yu, 2019).

Cold Chain Logistics of Dairy Products

In developing countries, foods like vegetables, fruits, meet and milk are wasted in large amounts due to lack of a proper cold chain, cold storage, and frozen food distribution systems. Almost one third of food produced in world for human consumption every year, roughly 1.3 billion tonnes of food gets lost or wasted according to FAO survey. Industries of developing countries also waste roughly same quantities of food which is about 630 to 670 million tonnes. ItS possible to process primary products into newer or secondary products and resold to consumers if there were cold storage systems, efficient cold chain, logistics and distribution companies present in developing countries,. A strategy needs to be develop to maintain growth of industry and a lot of investment action is needed to see real actions (Gustavsson et al., 2011).

Cold Chain Logistics Management require methods for maintainenance of product for better quality. The food industry manages real time supply chain from commercial to technical control and their is need for approval and safety of product and production processes in food and beverage industry. The importance is about to control and monitoring of cold chain in order to ensure product quality and safety in the supply chain operation from one point to another point for highly sensitive perishable foods. If cold chain is not controlled properly then it will harmful fot quality of the product and also dangerous for consumer health.

The cold chain management effectiveness with customers is to deal with product traceability, quality and safety which is vital for operational efficiency, brand integrity and moreover business performance otherwise it will become that factor damaging integrity and reputation of brand (Gorcun and Ozturk, 2020).

However, development of cold chain logistics is not at high level, and the market development model is not yet mature and perfect. Enterprises encounter many problems and difficulties in developing cold chain goods. The paper mainly focuses on problems of cold chain logistics in dairy industry and to optimize or to find solutions, including cold chain logistics information management, personnel management, cold chain logistic center planning, distribution or design, and distribution center planning and layout.

Cold chain logistic of dairy products is logistics of milk of origin in the whole process of storage, transportation, distribution and retail, relying on refrigeration technology, using advanced refrigeration technology means, always maintaining the low temperature conditions required by dairy products. Dairy products can be divided into liquid milk, milk powder, ice cream, butter and cheese (Zhao, 2015). Different products have different requirements for cold chain logistic, according to temperature control conditions of dairy products, the cold chain logistic of dairy products can be divided into three categories: the normal temperature logistics of milk powder and liquid milk, the fresh-keeping cold chain logistics of yogurt and pasteurized milk, and the cold chain logistics of ice cream and cheese.

Three characteristics of dairy cold chain logistics are:

1. Dairy products liable to corruption and deterioration so construction cost of cold chain logistic of dairy products is high than normal temperature logistics.

2. Dairy product have high demand for logistics timeliness, and all cold chain links should have efficient organization and coordination. The operation of dairy cold chain is related to cost of energy consumption
3. It is important to have effective cost control over cold chain dsitribution.

Dairy products collection, transport and distribution

Collection, transport and distribution

Milk collection and transportion must be hygienic and it must not be carried out by diseased persons which can contaminate milk with microorganisms. The milk collector or seller must be trained in preservation of raw milk hygiene and wear clean clothing. The milk collector or carrier should check milk of each producer for milk spoilage or smell prior to collection (Tucker, 1998).

Equipment used in collection, transportation and distribution:

The equipment must be easy to clean, disinfect, resistant to corrosion and must not pose human health danger and must not impair milk properties. The equipments such as tankers and valves should be cleaned at least once a day with disinfectants after each batch of shipments. Milk tankers should not be used for other purposes than milk transport. The temperature must not exceed 10°C when transporting milk (Atp Handbook, 2017). A collection plan must be made in such way that milk msut be delivered to farm during day as it concern with protection of raw milk. All tanks, vehicles and equipments must be cleaned and disinfected after every collection. The quantity and quality of milk must be collected from one point is transferred to planning unit by field manager one day in advance. A collection plan must be made from data with googlemaps harita map supported program. This plan will be helpful to determine collection of next day or TL/ton costs determination during alternative or different planning. The vehicles must be tracked 24 / 7 with GPS or GPRS based vehicle tracking systems. The driver instantly must notify milk collection center and quantity by voice response systems. On the basis of information about time when milk was collected by software on point and quality basis is immediately calculated and transferred to company online (Gorcun, 2017).

Recommendations for Proper Dairy Products Cold Chain Logistics

Cold chain logistics is considered life blood of dairy products. In this scienario, if policy makers made a policy that boosts domestic production of products and reduce imports thus influence of dairy industry will increase. The food processing and food service are top two industries on which dairy processing influences global in supply chain and processed dairy products. Dairy products managers are concerned with economic impacts of a change in production of raw milk. (Fuller, 1998). There is need to improve cold chain for dairy distribution by ehnancing economic viability of dairy enterprise and by providing suitable cost cooling equipments and encouragement of cooperatives. Some important do‘s and don‘ts for both chilled and frozen food producer are given below (Gustavsson et al., 2011):

1. High level of hygiene must be maintained at all life stages of product.

2. The chilling or freezeing of products must be done adequately and efficient ways after preparation and manufacturing.
3. The rigidly maintain chilled less than 5°C or frozen less than -18°C temperature during storage or distribution, stores and display cabinets.
4. It must be ensured that chilled or frozen products must be in continuous operation and no stopping / delays between controlled temperature areas such as delivery trucks to holding stores and storage areas to retail display units.
5. Isolate cooked and uncooked chilled or frozen products in the storage and retail display cabinets.
6. The temperature checks on chilled and frozen food product temperatures must be carried out frequently and in systematic way by help of appropriate and calibrated instrumentation.
7. Do not overload chilled or frozen retail cabinets with product to maintain capacity and loading patterns recommended by manufacturers.
8. Train and educate all personnel including consumers about correct handling and storage of chilled and frozen foods. Re-education is necessary when new practices are adopted for any product.

Conclusion And Suggestion

In terms of hygiene and quality conditions for perishable food products as well as product types and price levels which is based on demands of consumers along with competitive economic arrangements has led to developments in cold chain management of perishable foods and opportunities emerging in global trade. The information received from companies that support preparation of food sector and who share documents can be reached to a point by evaluating the dimensions of storage, transportation and security in cold chain management can provide food companies ways to built better supply chain on defined targets to survive in todays market.

The contribution of intermediate industries located between dairy industry and destinations to any country economic influenced by dairy industries producers. If intermediate industry products are critical input to dairy industry, but they import large portion to foreign countries, then industry will constitute a bottleneck which may prevents dairy industries from maximizing their influence to supply chain industries. The management of transportation, processing, storage and distribution of milk source and dairy products through low temperature refrigeration can better guarantee the quality of dairy products. But the imperfect logistics information system and distribution system, etc. may increase problems. Dairy indusrt needs to plan the cold chain logistics center more reasonably, improve its logistics information system, enhance the competitiveness of enterprises in the industry.

References

- ATP Handbook, 2017, Transport of Perishable Foodstuffs of the Inland Transport Committee of the Economic Commission for Europe” (UNECE), Genoa, 2017.
- Degirmenci, I.T., Karayun, I., Akyildirim, O.O., 2017, Cold Chain Logistics for Frozen Food At Tourism Destinations. Journal of Management, Marketing and Logistics, 4(2): 159-167.

- Fox, P.F. and McSweeney, P.L., 2007, Advanced dairy chemistry volume 2: lipids. Springer Science & Business Media. Vol. 2 pp. 50-183.
- Frank, J.F., 2007, Milk and dairy products. In Food Microbiology: Fundamentals and Frontiers, Third Edition. American Society of Microbiology. pp. 141-155.
- Fu, F., Zhou and W., 2019, Research on real-time monitoring and optimization of cold chain logistics big data, J. Think Tank Era,, 34: 18-19.
- Fuller, R.L, 1998, A Practical Guide to the Cold Chain from Factory to Consumer. Concerted Action CT96-1180. Report 1
- Golnar, B., Balan, S. and Elham, M., 2013, Robust optimization model for the cold food chain logistics problem under uncertainty, International Journal of Logistics Economics and Globalisation, 5(3): 167-179.
- Gorcun, O. Duruel, M Lojistik, 2017, Lisans yay, Istanbul.
- Gorcun, O.G.O. and Ozturk, M.S., 2020, An Application Example on Cold Chain Management of Dairy Products. International of Journal Management and Social Researches, 7 (13).
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Otterdijk, R. and Meybeck, A. 2011, Global Food Losses and Food Waste. Study conducted for the International Congress, SAVE FOOD! At Interpack2011 Düsseldorf, Germany. FAO.
- Ismail, M.M. and El-Haisha, M. 2005, Production and Processing of Dairy in the Arab World. 1st ed., Scientific Home, Cairo, Egypt.
- Jianjun, Z., 2015. Researching on the evaluation and construction of cold-chain logistics mode of dairy products. Technoeconomics & Management Research, 11(7), pp.29-33.
- Le, J., 2011, Current situation, problems and direction of fishery development in Zhejiang Province, J. Heilongjiang Agricultural Sciences, 12: 73-78.
- Li, W. And Yu, Y., 2019, Prediction of cold chain logistics demand of aquatic products in China based on grey prediction model, J. Agricultural Technology Service, 36 (06): 103-105.
- Seung, C. K. and Kim, D.H., 2020, Examining Supply Chain for Seafood Industries Using Structural Path Analysis, Sustainability, 12: 2061.
- Tucker, G. and Richardson, 1998, “Validation of Food Pasteurization Treatments Using An Amylase Time Temperature Integrator”, 3rd Karlsruhe Nutrition Symposium, European Research towards Safer and Better Food Review and Transfer Congress Congress Centre, Karlsruhe, Germany, Proceedings Part 2.
- X. S. Zhao. 2015, Current Situation and Countermeasure Research of Cold Chain Logistics of Dairy Products in China. Modern Commerce and Trade Industry, (7): 128.

Applications of Gum Arabic as Edible Coatings in Food Industry

Wadah Elsheikh[1], Ilknur Ucak[2]
[1] Faculty of Animal Production, University of Khartoum, Khartoum, Sudan.
[2] Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Nigde Omer Halisdemir University, 51000 Nigde, Turkey.
Wadah988@gmail.com

Abstract: Gum arabic is one of nature's most common polysaccharides, with high water solubility and biocompatibility at a low cost. Gum arabic is an emulsifier from the trunks and branches of the Acacia tree, Gum Arabic is mostly used in the different sectors of the food. It is a non-digestible food ingredient that has many applications in the food and pharmaceutical industries. Gum arabic has vital role in industrial manufacturing, spanning from food. The gum arabic prevents the crystallization of sugar and acts as an emulsifier for fats, it distributes the fats homogeneous distribution and thus it is not an outer surface coating that is subject to oxidation, and acts as a flavor stabilizer as it forms a coating around the flavor materials and thus prevents its evaporation, oxidation and absorption of water. Gum arabic and its derivatives are commonly used in the food industry, but their use as edible coatings in a variety of items has only recently been investigated. The purpose of this review is to give deep insight on the relevant work conducted in the area of edible films and coatings obtained from Gum arabic and to explore further its potential in food industries. Gum arabic is a better alternative to plastic packaging products because it is easily available, inexpensive, and bio-degradable, and it has successfully met market demands for fresh fruit and vegetable use. Gum arabic-based active edible packaging and films, which include a variety of bioactive agents that can improve the nutritious, sensory, and organoleptic properties of fresh food items, can be used as a significant vehicle for the food packaging industry and value-added goods in terms of food safety, consistency, conservation, and preservation.
Keywords: Gum arabic, food technology, Food packaging, Edible films, Edible coatings, Food additive

Introduction:

Consumable covering is customarily utilized for the counteraction of food items from physiological issues and microbial pollution. (Kumar, 2019.). Somewhat recently, the customer mindfulness has been expanded regarding eatable, biodegradable, and eco-accommodating bundling materials; palatable movies and coatings are quickly being utilized in the food preparing area to safeguard the respectability of a wide scope of food items (fruits; vegetables, dairy products, and meat).(Senturk et al., 2018).

The materials utilized for consumable covering are biodegradable, and non-harmful. Palatable material are created from different sorts of biopolymer grid like polysaccharides, proteins, lipids, and composite materials. The polysaccharide-based materials, for example, pullulan, chitosan, carrageenan, starch, alginate, cellulose, pectin, gellan gum, and xanthan gum. (Zubair, and Ullah, 2020). The food industry, along with the other industries, has become a major pioneer in terms of research directions towards substituting, partially or totally, the use of conventional materials. The FAO (Food and Agricultural Organization) reports that approximately 1.3 billion tonnes of food is wasted annually globally. (Gutt, and Amariei, 2020.).

The majority of food eaten comes straight from nature; however, foods are not consumed only in close proximity to manufacturing facilities; it takes a long time for

a food commodity to enter the consumer's table. Products begin to dehydrate, deteriorate, and loss color, flavor, and nutritious value during the time-consuming steps involved in handling, shipping, and transportation. Damage may occur within hours or days if no special shielding is offered, even if the damage is not readily apparent. (Embuscado, and Huber, 2009).

Citrus fruits from Southern China were stored for the Emperor's table as early as the twelfth century by wrapping them in boxes, pouring molten wax over them, and taking them by caravan to the north. (Hardenburg 1967)). To keep our food fresh, we now use a variety of modern technologies, including variations of these, such as refrigeration, managed atmosphere storage, and UV and gamma radiation sterilization. Nonetheless, for many types of produce, coating with edible film remains one of the most cost-effective methods of ensuring their consistency and protection. (Embuscado, and Huber, 2009).

Gum Arabic:

Gum arabic is an edible, dried exudate derived from the plant Acacia senegal and Acacia seyal. (Phillips and Williams, 2000). These trees can be found in abundance in central Sudan, central Africa, and West Africa (Ahmed et al., 2018). The words gum arabic and gum acacia have long been used interchangeably and are taken from the same sources. Gum arabic is commonly used in the food industry as a stabilizer, thickening agent, and emulsifier, as well as in the pharmaceutical industry. Gum arabic is a branched-chain polysaccharide that comes in the form of a calcium, magnesium, or potassium salt of arabic acid. Gum arabic has a backbone and side chain made up of 1, 3-connected b-D-galactopyranosyl units that are linked to the main chain by 1, 6-linkages. (Ali et al., 2009).

Chemical composition of gum Arabic:

Gum arabic chemical composition varies depending on its source, the age of the trees from which it was harvested, the climatic conditions, and the soil environment. Gum Arabic is a branched-chain, complex polysaccharide, either neutral or slightly acidic, found as mixed calcium, magnesium and potassium salt of a polysaccharidic acid (Arabic acid). (Musa et al., 2018).

The most abundant amino acids in the protein of an Arabino Galactan (AG) and an Arabinogalactan-Protein Complex (AGP) is hydroxyproline, serine, and proline, while the most abundant amino acid in Glycoprotein (GP) was aspartic acid. (Dauqan and Abdullah, 2013). Its backbone consists of 1, 3-linked β-D-galactopyranosyl units. The side chains are composed of two to five 1, 3-linked β-D-galactopyranosyl units, joined to the main chain by 1, 6-linkages. Both the main and the side chains contain units of β-L-arabinofuranosyl, β-L-rhamnopyranosyl, β-D-glucuronopyranosyl, and 4-O-methyl-β-D-glucuronopyranosyl, the latter two mostly as end units. (Masuelli, 2013).

Gum arabic contains 39–42 percent galactose, 24–27 percent arabinose, 12–16 percent rhamnose, 15–16 percent glucuronic acid, 1.5–2.6 percent protein, 0.22–0.39 percent nitrogen, and 12.5–16.0 percent moisture, depending on the source, climate, and age of the tree (Idris et al, 1998).

Uses of gum Arabic:

Gum Arabic is an authorized food additive that can be used as a stabilizer and emulsifier in the food industry. It is made from the exudates of Acacia Senegal. (Mwove et al., 2017). Exudate gums are used in a wide range of uses, the majority of which are in the food industry. There are, moreover, a range of non-food uses. Gum Arabic is commonly used in the food industry as a stabilizer, thickener, emulsifier, and encapsulating agent, as well as to a lesser degree in textiles, ceramics, cosmetics, pharmaceuticals, and lithography. Gum Arabic is mainly used in confectionery, bakery, dairy, as a microencapsulating agent, and as a beverage in the food industry. Gum Arabic dissolves easily in cold and hot water at concentrations of up to 50%. Gum Arabic solutions have a low viscosity due to their lightweight, branched structure and hence limited hydrodynamic thickness, allowing for the use of high gum concentrations in a variety of applications. (Dauqan and Abdullah, 2013). Arrangements show Newtonian conduct at focuses up to 40% and get pseudo plastic at higher fixations. The pH of the arrangements is typically around 4.5-5.5, yet maximal thickness is found at pH 6.0. Gum Arabic has incredible emulsifying properties. The hydrophobic polypeptide spine emphatically adsorbs at the oil-water interface, while the joined carb units balance out the emulsion by satiric and electrostatic aversion. While emulsifying properties typically increase with increasing molecular weight and protein content, fractionation studies indicate that the best results are obtained with mixtures of different fractions. The gum seems to be an exceptional emulsifier due to its heterogeneous composition. (Ruduan, 2020). Gum Arabic is used in a variety of items in the United States, including ink, adhesives, crafts, cosmetics, confectionery, and fruit. It's also used as chewing gum and in special meals in the area. Gum Arabic is an outstanding culinary food because it contains less than 1 calorie per gram, making it ideal for human consumption. Gum has been used in herbal medicine as a soothing and softening agent since the pharaonicera. It's used both internally and externally in (traditional) drug concoctions to treat illnesses including cough, diarrhea, dysentery, and hemorrhage. It's also used in veterinary medicine, for example, to cure skin disorders and inflammations. (Dauqan and Abdullah, 2013).

Food applications of gum Arabic:

Gum arabic is mostly used in the confectionery industry, where it can be used in a variety of items. It has a long history of use in wine gums, where it provides a clarity that is superior to that of other hydrocolloids. It also avoids sucrose crystallization, provides a controlled taste release, and delays melting in the mouth, resulting in a long-lasting wine gum. It also gives these candies the right feel, since they are quickly deformed in the mouth but do not stick to the teeth. (Arja et al., 2011).

Gum Arabic is used in lower-calorie sweets to compensate for the lack of taste, mouth feel, and body caused by the substitution of chemical sweeteners for sugars. It's also used as a coloring agent and a color stabilizer in chewing gum. Gum Arabic serves as a whipping and stabilizing agent in aerated confectionery items including marshmallows, nougats, and meringues. It's also used as an emulsifier in toffees and caramels to keep the fat evenly distributed in the food. It's used in jelly products to give them a fibrous, fruity feel. (Tadesse et al., 2007).

Gum Arabic is widely used as an emulsifier in the manufacture of soft drinks. Due to its stability in acid conditions and its high solubility (Wyasu and Okereke,

2012). Gum Arabic is also used to avoid gelation of canned gravy-based pet foods because it prevents proteins from the meat from being extracted into the gravy. (Verbeken et al., 2003) Gum Arabic can also create a solid cloud in the drink, giving it the same opacity, color, mouth feel, and taste as natural fruit juices.(Wyasu and Okereke, 2012). Other applications of gum arabic food in meat products, dairy products, bakery products, beverages, sweets and flavors are also very common. Because of its water absorption properties, gum Arabic is used as a stabilizer in frozen items like ice cream. Gum Arabic's function in these goods is to prevent the forming of ice crystals, which is accomplished by mixing a significant volume of water and retaining it as hydration water, with its higher melting point becoming the main appeal of ice-cream. (Montenegro, et al., 2012)

Conclusion

Gum arabic is an emulsifier from the trunks and branches of the Acacia tree, Gum Arabic is mostly used in the different sectors of the food. It is a non-digestible food ingredient that has many applications in the food and pharmaceutical industries. Gum arabic has vital role in industrial manufacturing, spanning from food. The gum arabic prevents the crystallization of sugar and acts as an emulsifier for fats, i.e. it distributes the fats homogeneous distribution and thus it is not an outer surface coating that is subject to oxidation, and acts as a flavor stabilizer as it forms a coating around the flavor materials and thus prevents its evaporation, oxidation and absorption of water, so gum arabic is commonly used in the food industry and the main goal of this paper is to shed light. On the applications of gum arabic in the food industry.

References

- Ahmed, A. M. Elnuor, M. E. S. Mirghani, N. A. Kabbashi, M. D. Z. A and Khalid, H. M. (2018). Gum Arabic: An optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Antioxidant Activity. STUDIA. UBB. CHEMIA, LXIII, 3(p. 95-116). (Recommended Citation) DOI: 10. 24193/sub chem. 3. 08.
- Ali, B.H., Ziada, A. and Blunden, G., (2009). Biological effects of gum arabic: a review of some recent research. Food and chemical Toxicology, 47(1), pp.1-8.
- Arja, V., S. Maija and L. Kaija, 2011. Gum Arabic as a cause of occupational allergy. J. Allergy. DOI: 10.1155/2011/841508
- Dauqan, E. and Abdullah, A. (2013). Utilization of gum Arabic for industries and human health. American Journal of Applied Sciences 10 (10): 1270-1279.
- Embuscado, M. E., & Huber, K. C. (2009). Edible films and coatings for food applications (Vol. 9). New York, NY, USA:: Springer
- Gutt, G. and Amariei, S., (2020). The use of edible films based on sodium alginate in meat product packaging: An eco-friendly alternative to conventional plastic materials. Coatings, 10(2), p.166.
- Hardenburg RE (1967) Wax related coatings for horticultural products . A bibliography. Agricultural Research Service Bulletin 51–15 , United States Department of Agriculture , Washington, DC cited by: Embuscado, M. E., & Huber, K. C. (2009). Edible films and coatings for food applications (Vol. 9). New York, NY, USA:: Springer

- Idris, O.H.M., Williams, P.A., Phillips, G.O., (1998). Characterization of gum fromAcacia senegaltrees of different age and location using multidetection gelpermeation chromatography. Food Hydrocoll. 12, 379–388.
- Kumar, N., (2019). Polysaccharide-based component and their relevance in edible film/coating: A review. Nutrition & Food Science.
- Masuelli, M. A. (2013). Hydrodynamic Properties of Whole Arabic Gum. American Journal of Food Science and Technology. Vol.1, no. 3: 60-66. doi: 10.12691/ajfst-1-3-9.
- Montenegro, M.A., Boiero, M.L., Valle, L. and Borsarelli, C.D., (2012). Gum Arabic: more than an edible emulsifier. Products and applications of biopolymers, 51, pp.953-978.
- Musa, H. H. Ahmed, A. A. and Musa, T. H. (2018). Chemistry, Biological, and Pharmacological Properties of Gum Arabic DOI: 10.1007/978-3-319-54528-8-11-1.
- Mwove, J. K. Mahungu, S. M. Gogo, L. A. Chikamai, B. N. and Omwamba, M. (2017). Microbial quality and shelf life prediction of vacuum-packaged ready to eat beef rounds containing gum Arabic. International Journal of Food Studies. Volume 6 pages 24-33.
- Phillips GO, Williams PA. (2000), Introduction to food hydrocolloids. Handbook of Hydrocolloids. Boca Raton, Fla: CRC Press.
- Ruduan, G.A.I., (2020). Effect of Adding Gum Arabic Powder on Quality Properties of Beef and Camel MeatSausages (Doctoral dissertation, Sudan University of Science and Technology).
- Senturk Parreidt, T., Schmid, M. and Müller, K., (2018). Effect of dipping and vacuum impregnation coating techniques with alginate based coating on physical quality parameters of cantaloupe melon. Journal of food science, 83(4), pp.929-936.
- Tadesse, W., G., Desalegn and R., Alia, (2007). Natural gum and resin bearing species of Ethiopia and theirpotential applications. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria, 16: 211-221.
- Verbeken, D., S. Dierckx and K. Dewettinck, (2003). Exudate gums: Occurrence, production and applications. Applied Microbiol. Biotechnol, 63: 10-21. DOI 10.1007/s00253-003-1354-z.
- Wyasu, G. and N.Z.J. Okereke, (2012). Improving the film forming ability of gum Arabic. J. Nat. Prod. Plant Resour, 2: 314-317.
- Zubair, M. and Ullah, A., (2020). Recent advances in protein derived bionanocomposites for food packaging applications. Critical reviews in food science and nutrition, 60(3), pp.406-434.

Кыргызстандын түштүк аймагындагы бадамдардын (Amygdalus communis L.) физикалык-химиялык өзгөчолүктөрү

К.Т. Салиева1, Б.М. Боркоев1, З.Т. Салиева2
1Кыргыз-Түрк «Манас» университети, химиялык инженерия бөлүмү, Бишкек шаары
2И.Раззаков ат. Кыргыз мамлекеттик техникалык университети, Тамак-аш азыктарын өндүрүү технологиясы кафедрасы, Бишкек шаары
kalipa.salieva@manas.edu.kg, bakyt.borkoev@manas.edu.kg, salievaz73@list.ru

Аннотация: Азыркы учурда, бадам (Prunus dulcis) пайдалуу тамак катары суроо-талапка ээ, калктын жана өндүрүүчүлөрдүн арасында популярдуу. Бадам химиялык курамы боюнча өтө ар түрдүү. Бадамдын курамындагы макро- жана микроэлементтердин курамын жана мүнөздөмөлөрүн изилдөө жаңгактын курамында май кислоталары, липиддер, аминокислоталар, белоктор, углеводдор, витаминдер жана минералдар, ошондой эле экинчи метаболиттер сыяктуу көптөгөн азык компоненттерин камтый тургандыгын көрсөттү. Бирок, бадамдын азыктык баалуулугуна бир нече факторлор таасир этет, анын ичинде генетикалык факторлор, бадам сортторунун ар түрдүүлүгү, түшүм жыйноо шарттары жана айлана-чөйрө факторлору. Бул эмгекте Кыргызстандын түштүк аймагындагы бадамдардын физикалык-химиялык мүнөздөмөсү жүргүзүлгөн. Бадамдын узундугу, туурасы, калыңдыгы жана салмагы өлчөнгөн. Ядро менен кабыктын түшүмдүүлүгү эсептелген. Нымдуулук, күл кармашы, белок, ошондой эле бадамдын ядросундагы калий, фосфор, кальций жана магнийдин кармалышы аныкталды.
Ачкыч сөздөр: бадам (Prunus dulcis); белок; минералдар; химиялык курамы.

Киришүү

Бадам - (Prunus dulcis (Mill.) D.A.Webb), Rosaceae тукумундагы Prunus L. өкүлү, Борбордук Азиянын түштүгүндө, Жер Ортолук деңиз климатында, анын ичинде Калифорния (АКШ), Жер Ортолук деңизи, Борбордук Азия жана Австралияда өсөт. Бадам (Prunus dulcis) - шабдалы менен бирге Amygdalus уругуна кирген дарак түрү. Өстүрүлгөн бадам шабдалы сыяктуу башка түрлөрү менен өз ара асылдуулугунан улам көптөгөн таксономиялык синонимдер менен белгиленген, анын ичинде Amygdalus communis L., Amygdalus dulcis Mill. жана Prunus amygdalus Batsch. Коммерциялык өстүрүлгөн бадамдан тышкары, жапайы бадамдын, жок эле дегенде, 30 түрү бар, алар өстүрүлгөн бадамга караганда ачуу болушат [1-3].

Кыргызстандын токойлорунун ичинен эң баалуусу Жалал-Абад жана Ош аймактарында жайгашкан уникалдуу жаңгак токойлору. Учурда мамлекеттик токой фондусунун жаңгак токойлору 644,0 миң гектардан ашык аянтты ээлейт, анын ичинде 77,5 миң гектар аянттагы жаңгак плантациялары. Жаңгак плантацияларынын аянты (Juglans regia L.) токойлордо 41,0 миң га. Токойлуу жерлердеги мисте плантацияларынын аянты (Pistaceavera L.) 33,8 миң га. Кадимки бадамдын (Amugdalis) айдоо аянты 2700 гектарды түзөт. Жергиликтүү шарттарга ыңгайлашуу деңгээли жогору болгон жана толук жемиш берүү мезгилинде гектарына 1-1,5 тонна кургак бадамдын түшүмүн берген, далилденген сорттордун негизинде 2600 гектар бакча түрүндөгү таттуу бадам плантацияларын түзүү каралууда. Жаңы түзүлгөн аймакта жалпы бадам жемиштеринин болжолдуу көлөмү 2025-жылга карата 926 тоннаны жеткирүү пландалууда [4].

Бадам дарагынын мөмөсү - жегенге жараган урукту же ядрону коргоп курчап турчу катуу кабыктан (данек) жана аларды курчап турган жумшак кабыкчасынан турат. Бадамдын ядросу кабыкча менен курчалган кабыкта өнүгөт; ядролору бышкан сайын, кабыкча кургап, жаракалар пайда болуп, жыйноого чейин кабык ичиндеги жаңгактын табигый жол менен кургап калышына мүмкүнчүлүк берет. Бадам ядросунун жегенге жарактуу бөлүгү - күрөң тери менен капталган жана ортоңку кабыгы бар сырткы кабыгы менен корголгон бир же эки чоң ядродон түзүлөт [3, 5].

Өстүрүлгөн таттуу бадам ядросу негизинен липид, протеин, клетчатка жана жогорку концентрациядагы Е витамининен турат. Бадамдын азыктык сапатына бир катар факторлор, анын ичинде талаадагы бадам ядросунун физиологиялык өнүгүшү, түшүм жыйноо, иштетүү жана сактоо шарттары таасир этет.

Бадам ядролорунун курамында суунун кармалышы төмөн, ал эми майдын өлчөмү 46-64% чейин жана белоктун деңгээли болжол менен 10-35% түзөт [2]. Бул баалуулуктар сорттук жана географиялык шарттарга байланыштуу экени белгилүү. Май фракциясынын курамына токтолсок, бадам моно- жана поликаныкпаган май кислоталарынын жогорку курамы менен мүнөздөлөт. Олеин жана линол кислоталары бадамда эң көп каныкпаган май кислоталары болуп саналат, болжол менен 80-90% түзөт, ал эми пальмитин жана стеарин май кислоталары сыяктуу каныккан май кислоталары азыраак (<10%) санда кармалат.

Бадам, ошондой эле, артрит, васкулит жана жогорку кан басымы, рак же Альцгеймер оорусу сыяктуу кычкылдануу стресси менен байланышкан оорулардын коркунучун азайтуучу антиоксидант касиеттерин кармаган полифенол жана токоферол [6] сыяктуу кошулмалардын курамы менен белгилүү [7]. Бадамдагы башка кошулмалар фитостерин же өсүмдүк стерини болуп саналат, ал жаныбарлардагы холестеринге окшоп, өсүмдүктөрдө клетка функцияларын аткарат [8].

Бадамдын ядросунда ар кандай көлөмдөгү амигдалин, диглюкозид бар, ал майдаланганда суунун же шилекейдин таасири астында цианиддүү суутекке жана бензальдегидге ажырайт. Бадам фенотиптери ядродогу амигдалиндин концентрациясына жараша таттуу (ачуу эмес), жарым-жартылай кургак же ачуу деп мүнөздөлөт. [9,10]. Амигдалиндин көп болушуна байланыштуу (> 3%), ачуу бадам бензальдегиддин жана даам берүүчү зат, ошондой эле бадам майы же бадам эссенциясынын маанилүү булагы. Бирок көпчүлүк бадам өстүрүүчүлөр жана кайра иштетүүчүлөр таттуу бадамды өстүрүүгө көңүл бурушат жана анын популярдуулугу башка жаңгактарга салыштырмалуу кескин жогорулоодо (2017/2018-жылы 1,2 млн тоннадан ашык жыйналган). Америка Кошмо Штаттардагы Калифорния штаты дүйнөдөгү бадам өстүрүүчү негизги регион болуп саналат, ал дүйнөдөгү бадам өндүрүшүнүн 81% өндүрөт, андан кийин Австралия (7%), Испания (4%), Иран (1%) жана Тунис (1) %) [3].

Бадамга болгон соода кызыкчылыгы өсүүдө, анткени ал көптөгөн Жер Ортолук деңизинин тамак-аш рецепттерин жана десерттерин, мисалы нуга, марципан, пралин же балмуздакты байытат. Аларды ар кандай табигый же туздалган, жаңы же кургатылган, куурулган түрүндө колдонууга болот [8].

Акыркы бир нече изилдөөлөрдө [11-12] бадамдын ар кандай сорттору химиялык курамдын, физика-химиялык жана биохимиялык касиеттердин ар кандай маанисин көрсөтөт деген жыйынтыкка келишкен. Бадамдын пайдалуу таасири анын макро- жана микроэлементтик курамы менен байланыштуу. Ден-соолукка пайдалуу касиеттерге ээ болгон кошулмалардын ичинен липиддик профилди, негизинен, моно- каныкпаган май кислоталарын (MUFA, 60%), андан кийин поли-каныкпаган май кислоталарын (PUFA, 30%), клетчатканы, витаминдерди, минералдарды, фитостериндорду жана полифенолдорду бөлүп көрсөтүүгө болот [6-7]. Мындан тышкары, пайдалануу формасы, негизинен чийки же куурулган бадамдын курамына кошумча өзгөртүүлөрдү киргизет. Кууруу процесси химиялык жана микроструктуралык өзгөрүүлөрдү пайда кылат, айрыкча липиддик курамын өзгөртүү, анын кычкылдануусуна өбөлгө түзүү жана антиоксиданттык бирикмелерди модифицирлөө менен коштолот [5]. Андан тышкары, ичеги-карын микробиотасынын модуляциясын стимулдаштыруу үчүн ден-соолукту чыңдоо багытында пребиотиктерди колдонууга кызыгуу артып жатат. Бадамдагы клетчатканын жана полифенолдун курамы ичеги-карында микроб ачытуу үчүн субстрат болуп, микробиотанын курамын жөнгө салууга жардам берет [13-14].

Изилдөөлөрдө [15-17] бадамдын ядросунун сапаты мөмө-жемиштердин бышып жетилүү баскычынан көз каранды экендиги, май кислоталарынын курамына байланыштуу май фракциясынын кескин өзгөрүүлөрү аныкталган. Бадам өсүмдүктөрүн суу менен начар камсыз кылуу олеин / линол кислотасынын катышынын төмөндөшүнө алып келип, сугаттын бадам май кислотасынын курамына олуттуу таасирин тийгизгени көрсөтүлгөн. Бадамдын он жети түрүндө изилденген майдын кармалышына жана май кислотасынын курамына таасир эткен негизги факторлор болуп сугарууну башкаруу жана температура эсептелет (Испаниянын түндүк-чыгыш жана Марокконун борбордук бөлүгүндө эки башка айлана-чөйрө шарттарында өстүрүлгөн бадамдарда тастыкталган). Температуранын төмөндөшүнө жана суугаттын жакшырышына карата Испанияда өстүрүлгөн үлгүлөрдө майдын жалпы курамынын мааниси (55,58% менен салыштырганда 58,65%) жана олеин кислотасынын пайыздык көрсөткүчү (68,6% менен салыштырганда 71,1%) Марокконун борбордук бөлүгүндө өстүрүлгөн үлгүлөргө салыштырмалуу жогору болгон [8].

Агроэкономикалык жана азыктык баалуулугу жагынан бадамдын маанилүүлүгүн эске алып, бул изилдөөнүн максаты Кыргызстандын түштүк аймагында өскөн бадамдардын физикалык касиеттерин, химиялык курамын жана азык-түлүк продуктуларынын булагынын өзгөчөлүктөрүн аныктоо.

МАТЕРИАЛДАР ЖАНА МЕТОДДОР

Изилдөө объекти: Жалал-Абад, Таш-Көмүр шаары, Базар-Коргон, Ноокен, Лейлек райондорунан 2020-жылында жыйналган бадамдардын үлгүлөрү.

Тандалган мөмөлөрдүн топтолушу жана сакталышы

Бир нече райондон жыйналган бадамдар тандалып алынгандан кийин күн тийбеген жерде кургатылат. Үй бөлмөсүнүн температурасында анализдер жасалып бүткөнгө чейин сакталат.

Бадамдын мөмөлөрүнүн физикалык - химиялык өзгөчөлүктөрүнүн аныкталышы:

- Бадамдын узундугу, туурасы жана калындыгы (мм);
- Кабыктуу бадамдын салмагы (г);
- Бадамдын ядросунун салмагы (г) ;
- Бадамдын ядросунун катышы (%);
- Кабык калыңдыгы (мм).

Бадамдын ядросунун нымдуулугун аныктоо: Тандалып алынган үлгүлөр 105°C градуста тураktуу салмакка чейин кургатылат.

Бадамдын ядросунун күл кармашын аныктоо: Тандалып алынган үлгүлөр муфел мешинде 525°C температурада 8 саат убакытта күйгүзүлөт.

Бадамдын ядросундагы белоктун кармалышын аныктоо: Жалпы белок өлчөмүн Кельдаль методун колдонуу менен азот курамынын 6,25 (AOAC, 1990), көбөйтүү аркылуу эсептелет.

Бадамдын ядросунун минералдык курамын аныктоо: Үлгүлөр кислоталык ажыратуудан кийин ICP-OES спектрофотометринде аныкталды.

ЖЫЙЫНТЫКТАР ЖАНА ТАЛКУУЛАР

Бадамдын физикалык мүнөздөмөсү

Бадам сорттору кабыктын катуулугун эске алуу менен классификацияланат. NonPareil жана Guara сыяктуу жумшак жана орто катмарлуу кабыктар, зыянкечтердин кол салуусуна төмөн каршылык көрсөтүшөт жана кычкылдануuга тез кабылышат, бирок ядронун жогорку түшүмдүүлүгүн көрсөтүшөт (тиешелүүлүгүнө жараша 55% жана 35-40%). Башка жагынан алганда, катуу кабык сорттору ядро түшүмдүүлүгүнүн эң төмөнкү деңгээлин билдирет (25%), бирок алар органолептикалык жана соода мүнөздөмөлөрүн жакшыраак сакташат. Физикалык параметрлер жаңгактар бирдей шартта өстүрүлгөн учурда дагы сортторду аныктоодо пайдалуу. [18]

Таттуу бадамдын орточо узундугу 23,45-42,32 мм, туурасы 12,22-15,42 мм жана калыңдыгы 7,93-12,32 см. Алар назик, жыпар жыттуу жана таттуу даамга ээ. Сыртынан бадам сүйрү, асимметриялуу, жалпак, бир учу учтуу жана экинчи четинде тегеректелген, сырткы кабыгы ядрону айлана-чөйрөнүн шарттарынан коргойт. Бадамдын кабыгы кабыкча (териче) менен курчалган, аны тегумент деп да атайт (сүрөт 1).



Бадамдын көрүнүшү Бадамдын ядросу Кабыгы сыйрылган ядросу

Сүрөт 1. Бадамдын көрүнүшү

Таблица 1. Ар түрдүү райондордон алынган бадамдардын өлчөмдөрү

Бадамдын узундугу (мм)	Бадамдын туурасы (мм)	Бадамдын калыңдыгы (мм)	Өлкөлөр	Адабият
23,41-42,24	22,20-38,15	28,83-31,53	Кыргызстан	
30,38-43,28	28,65-35,27	29,67-35,49	Туркия	[19]

Таблица 2. Ар түрдүү райондордон алынган бадамдардын массалары, ядронун пайыздык чыгышы

Бадамдын массасы (г)	Бадамдын ядросунун массасы (г)	Кабыктын калыңдыгы (мм)	Ядронун пайыздык чыгышы (%)	Өлкөлөр	Адабият
5,1 -11,8	4,7-8,5	0,74-1,2	40,25-45,16	Кыргызстан	
8,89-12,01	4,52-9,11	1,04-3,05	41,38-58,04	Туркия	[19]

Бадамдын кээ бир айырмачылыктарына мөмөнүн жетилгендиги, ошондой эле чогултуу жана сактоо шарттары менен байланышкан суунун курамы (3.1-6.5 г / 100 г нымдуу салмагы) таасирин тийгизиши мүмкүн [5]. Бадамдын сапаты адатта суунун курамы, липиддик курамы, май курамы жана майдын УФ сиңирүү коэффициенттери менен аныкталат [20]. Ошондуктан, бир нече изилдөөлөр бадамдын ядросунун сапатына ар кандай факторлордун таасирин баалашкан. Авторлор [5, 20-22] бадамдын ар кандай сортторундагы май кислоталарынын жана минералдардын курамына сактоо шарттарынын түшүмдү жыйноо мезгилинин (августтун башталышы жана аягы) таасирин изилдешкен. Алар эрте жыйналган бадамдын кеч жыйналып алынган бадамга салыштырмалуу нымдуулугу жогору, майдын сапаты жогору, углеводдордун жана белоктордун кармалышы төмөнүрөөк деген жыйынтыкка келишкен, ошондуктан, алар сапаттуу, бирок таттуу эмес.

Бадам ядросунун химиялык курамы

Бадамдын ядросунда суудан башка негизги фракциялар - липиддер, белоктор, углеводдор жана минералдык заттар. Фитохимиялык деп аталган кошулмалардын чоң тобун дагы кошуу керек, анткени алар аз санда көрүнгөнү менен, бадам катары чоң роль ойношот. Бул кошулмалардын үлүшү сортторго, өстүрүү тутумуна жана географиялык келип чыгышына жараша өзгөрүп турат.

Бадамдын ядросу- протеинге бай азык (липиддик фракциядан кийинки экинчи маанилүү фракция), бирок анын түрлүүлүгүнө, аба ырайынын шартына жана өсүү аянтына жараша ар башка болот [18].

Таблица 3 Ар түрдүү райондордон алынган бадамдардын ным, белок, күл кармалышы

Ным (%)	Белок (%)	Күл (%)	Өлкөлөр	Адабият
4,19-5,31	9, 41-16,64	3,03-4,85	Кыргызстан	
3,25-5,69	10,49-19,16	0,99-4,01	Туркия	[19]
3,7-4,3	20,7-23,2	4,6-4,9	Иран	[23]

Минералдар

Бадамдын ядросу адамга керектүү минералдардын негизги булактарынын бири болуп эсептелет. Көпчүлүк изилдөөлөр негизги элементтер K, P, Ca жана Mg (мг/100г) жана кийинки маанидеги элементтер Na, Fe, Cu, Zn жана Mn (мг/100 г). жөнүндө жүргүзүлгөн. Кээ бир изилдөөлөрдө Li, Sr, Al, B, Tl, Rb жана Ni сыяктуу элементтер жөнүндө маалыматтар берилет.

Бадамдын тамак-аш баалуулуктарын мүнөздөө үчүн көбүрөөк көңүл бурган башка изилдөөлөр жалпы макро-, микро жана сейрек кездешүүчү элементтердин анализин индуктивдүү кошулган плазма ыкмалары [24, 28] менен талдоону сунушташат.

Өсүмдүк ткандарында кездешкен бул минералдык бирикмелердин дээрлик бардыгы өсүмдүк тарабынан топурактан, суудан жана колдонулган жер семирткичтерден алынат, ошондуктан бадамдын минералдык курамынын айрым өзгөрүлмөлүүлүгү айыл чарба жерлеринин топурактары менен аба ырайынын жана географиялык шарттарына жараша болот. Мындан тышкары, бадам ядросунун минералдык маалыматтарын чечмелөөдө анын бышып жетилген абалына көз карандылыгы эске алынышы керек [25].

Таблица 4 Бадамдын ядросундагы негизги минералдык элементтердин кармалышы (мг / 100 г)

Зола г/100 г)	K	P	Ca	Mg	Страна	Литература
3,03-4,85	426-899	349-548	64-205	97-235	Кыргызстан	
	118-130	610-720			Кыргызстан	[26]
2.69–3.6	821	585	275	281	Испания	[27]
2.74–3.05	1373.8	873.8	243.2	351	Туркия	[28]
3.03–4.66	1677–2051	404–800	98–187	361–513	Туркия	[29]
	350-666	253-451	144-452	110-342	Туркия	[19]

	465–1235	119–748	160 -663	100–333	Франция, Италия жана Греция	[30]
2.3–3.4	543–902	364–548	198–373	224–303	Калифорния	[31]
4,6-4,9		400-418	460-522	389-452	Иран	[23]

Жыйынтык

Кыргызстандын түштүк аймагында өскөн бадамдардын жана алардын ядролорунун изилдөөдө ар түрдүү райондон алынган үлгүлөрдүн физикалык касиеттери, химиялык курамы жана азык-түлүк продуктулары катары өзгөчөлүктөрү аныкталды.

Бадамдын узундугу, туурасы, калыңдыгы жана салмагы өлчөнүп, ядро менен кабыктын проценттик катыштары эсептелди. Бадамдын ядросунун нымдуулугу, күл жана белок кармалышы, негизги минералдык элементтери (фосфор, кальций, магний, калий), аныкталды жана башка өлкөлөрдө өстүрүлгөн бадамдардын көрсөткүчтөрү менен салыштырылды.

Кыргызстанда өстүрүлгөн бадамдар жогорку сапаттагы белокту жана минералдык заттарды кармашы тастыкталды. Бадамдын курамынын өзгөрүлмөлүүлүгүнө айыл чарба жерлеринин суулары, топурактары, аба ырайы жана географиялык шарттары таасир этет.

Адабияттар

- Yada, S.; Lapsley, K.; Huang, G. A review of composition studies of cultivated almonds: macronutrients and micronutrients. J. Food Compos. Anal. 2011, 24, 469−480.
- Rafel Socias i Company; Gradziel, T.M. Almonds: Botany, Production and Uses; CABI: Boston, MA, USA, 2017.
- Review of the Sensory and Chemical Characteristics of Almond (Prunusdulcis) Flavor Lillian M. Franklin and Alyson E. Mitchell J. Agric. FoodChem. 2019, 67, 2743-2753 DOI: 10.1021/acs.jafc.8b06606 4.КР Өкмөтүнүн 2019-жылдын 27-майындагы № 231 токтомуна ылайык2025-жылга чейин Кыргыз Республикасында жаңгак-мөмө өсүмдүктөрүн өнүктүрүүбоюнча ПРОГРАММА
- Barreca,* , Seyed Mohammad Nabavi, Antoni Sureda , MahsaRasekhian, Roberto Raciti, Ana Sanches Silva , Giuseppe Annunziata , Angela Arnone, Gian Carlo Tenore , IpekSüntar ˙ and Giuseppina Mandalari Almonds (Prunus DulcisMill. D. A. Webb): A Source of Nutrients and Health-Promoting Compounds Nutrients 2020, 12, 672; doi:10.3390/nu12030672
- López-Ortiz, C.M.C.M.; Prats-Moya, S.; Beltrán Sanahuja, A.; Maestre-Pérez, S.E.; Grané-Teruel, N.; Martín-Carratalá, M.L. Comparative study of tocopherol homologue content in four almond oil cultivars during two consecutive years. J. Food Comp. Anal. 2008, 21, 144–151. [CrossRef]

- Barreca, D.; Nabavi, S.M.; Sureda, A.; Rasekhian, M.; Raciti, R.; Silva, A.S.; Annunziata, G.; Arnone, A.; Tenore, G.C.; Süntar, I.;et al. Almonds (Prunus dulcis Mill. D. A. webb): A source of nutrients and health-promoting compounds. Nutrients 2020, 12, 672. [CrossRef]
- Variability of Chemical Profile in Almonds (Prunusdulcis) of Different Cultivars and Origins Ana Beltrán Sanahuja * , Salvador E. Maestre Pérez , NuriaGranéTeruel, Arantzazu Valdés García and María Soledad Prats Moya Foods 2021, 10, 153. https://doi.org/10.3390/foods10010153
- (7) Wirthensohn, M. G.; Chin, W. L.; Franks, T. K.; Baldock, G.; Ford, C. M.; Sedgley, M. Characterising the flavour phenotypes of almond (Prunus dulcis Mill.) kernels. J. Hortic. Sci. Biotechnol. 2008, 83, 462−468.
- Lee, J.; Zhang, G.; Wood, E.; Castillo, C. R.; Mitchell, A. E. Quantification of Amygdalin in Nonbitter, Semibitter, and Bitter Almonds (Prunus dulcis) by UHPLC-(ESI) QqQ MS/MS. J. Agric. Food Chem. 2013, 61, 7754−7759.
- Gil Solsona, R.; Boix, C.; Ibáñez, M.; Sancho, J.V. The classification of almonds (Prunus dulcis) by country and variety using UHPLC-HRMS-based untargeted metabolomics. Food Addit. Contam. Part A 2018, 35, 395–403.
- Diella, G.; Di Ciaula, A.; Lorusso, M.P.; Summo, C.; Caggiano, G.; Caponio, F.; Portincasa, P. Distinct effects of two almond cultivars on agreeability and gastrointestinal motility in healthy subjects: More than mere nutraceuticals. J. Gastrointest. Liver Dis. 2018, 27, 31–39.
- Liu, Z.; Wang, W.; Huang, G.; Zhang, W.; Ni, L. In vitro and in vivo evaluation of the prebiotic e_ect of raw
- and roasted almonds (Prunus amygdalus). J. Sci. Food Agric. 2016, 96, 1836–1843.
- Mandalari, G.; Nueno-Palop, C.; Bisignano, G.; Wickham, M.S.; Narbad, A. Potential prebiotic properties of
- almond (Amygdalus communis L.) seeds. Appl. Environ. Microbiol. 2008, 74, 4264–4270.
- Zhu, Y.; Wilkinson, K.L.; Wirthensohn, M. Changes in fatty acid and tocopherol content during almond (Prunus dulcis, cv. Nonpareil) kernel development. Sci. Hortic. 2017, 225, 150–155.
- Zhu, Y.; Taylor, C.; Sommer, K.; Wilkinson, K.; Wirthensohn, M. Influence of deficit irrigation strategies on fatty acid and tocopherol concentration of almond (Prunus dulcis). Food Chem. 2015, 173, 821–826.
- Kodad, O.; Estopañan, G.; Juan, T.; Molino, F.; Mamouni, A.; Messaoudi, Z.; Lahlou, M.; Socias I Company, R. Plasticity and stability in the major fatty acid content of almond kernels grown under two Mediterranean climates. J. Hortic. Sci. Biotechnol. 2010, 85, 381–386.
- José M. Roncero ,* , Manuel Álvarez-Ortí , Arturo Pardo-Giménez , Adrián Rabadán and José E. Pardo Review about Non-Lipid Components and Minor Fat-Soluble Bioactive Compounds of Almond Kernel, Foods 2020, 9, 1646 https://doi.org/10.3390/foods9111646
- Determination of Fatty Acids, α-Tocopherol, β-Caroten, Minerals, and Some Pomological Properties of Walnut Genotypes Selected from Aras Valley (Eastern Turkey) Gülsoy Ersin, Pehluvan Mücahit, Şimşek Mikdat Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2019,Vol. 38, No. 3, p.211-221

- Piscopo, A.; Romeo, F.V.; Petrovicova, B.; Poiana, M. E_ect of the harvest time on kernel quality of several almond varieties (Prunus dulcis (Mill.) D.A.Webb). Sci. Hortic. 2010, 125, 41–46.
- Kazantzis, I.; Nanos, G.D.; Stavroulakis, G.G. E_ect of harvest time and storage conditions on almond kernel oil and sugar composition. J. Sci. Food Agric. 2003, 83, 354–359.
- Summo, C.; Palasciano, M.; Angelis, D.D.; Paradiso, V.M.; Caponio, F.; Pasqualone, A. Evaluation of the chemical and nutritional characteristics of almonds (Prunus dulcis (Mill). D.A.Webb) as influenced by harvest time and cultivar. J. Sci. Food Agric. 2018, 98, 5647–5655.
- Nutritional, Anti-Nutritional, and Antioxidant Properties of Several Wild Almond Species from Iran
- M. Hosseinzadeh, A. Moayedi 2, H. Chodar-Moghadas 1, and K. Rezaei1,3 J. Agr. Sci. Tech. (2019) Vol. 21(2): 355-366
- 24.2850. Moreda-Piñeiro, J.; Herbello-Hermelo, P.; Domínguez-González, R.; Bermejo-Barrera, P.; Moreda-Piñeiro, A. Bioavailability assessment of essential and toxic metals in edible nuts and seeds. Food Chem. 2016, 205, 146–154.
- 25. Schirra, M.; Mulas, M.; Nieddu, G.; Virdis, F. Mineral content in “Texas” almonds during fruit growth and ripening. Acta Hortic. 1994. Available online: http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301502526 (accessed on 16 November 2020).
- 26. Bolotova A.S. The chemical composition of nuts of the introduced grades of sweet almonds in the southern Kyrgyzstan.- SCIENCES OF EUROPE # 13 (13), 2017 | BIOLOGICAL SCIENCES
- 27. Ojeda-Amador, R.; Fregapane, G.; Salvador, M. Chemical Characterization of Virgin Almond and Hazelnut
- Oils and Their By-Products. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2019, 121, 1–10.
- 28. Ozcan, M.; Ünver, A.; Erkan, E.; Arslan, D. Characteristics of some almond kernel and oils. Sci. Hortic.
- 2011, 127, 330–333.
- 29. Aslantas, R.; Guleryuz, M.; Turan, M. Some chemical contents of selected almond (Prunus amygdalus Batsch)
- types. Cah. Options Méditerr. 2001, 56, 347–350.
- 30. Drogoudi, P.D.; Pantelidis, G.; Bacchetta, L.; Giorgio, D.; Duval, H.; Metzidakis, I. Protein and mineral
- nutrient contents in kernels from 72 sweet almond cultivars and accessions grown in France, Greece and
- Italy. Int. J. Food Sci. Nutr. 2012, 64, 202–209.
- 31. Yada, S.; Huang, G.; Lapsley, K. Natural variability in the nutrient composition of California-grown almonds.
- J. Food Compos. Anal. 2013, 30, 80–85.

Sürdürülebilir Protein Kaynakları: Bitki, Böcek, Yapay Et ve Tek Hücre Proteinleri

A. Baş, D. Peksever, S. N. El
Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir
dogapeksever@gmail.com

Özet: Biyolojik çeşitliliğe ve ekosistemlere karşı koruyucu, duyarlı, kültürel olarak kabul edilebilir, erişilebilir, uygun fiyatlı, besleyici olarak yeterli, güvenli ve sağlıklı sürdürülebilir gıdalar gelecek yıllarda, artan nüfusa bağlı olarak gıda talebini özellikle protein gereksinimini karşılamada önem kazanacaktır. Dünya'daki su, enerji, yetiştirme alanı gibi kaynakların kullanımının ve sera gazı emisyonları üretiminin kontrolü ve ekosisteme etkisi göz önüne alınarak, hayvansal kaynakların dışındaki sürdürülebilir potansiyel protein kaynaklarının özellikleri bu derleme çalışması ile incelenmiştir.
Anahtar kelimeler: Sürdürülebilir gıda, Yenilebilir böcekler, Yapay et, in vitro et, Bitki bazlı proteinler, Tek hücre proteini

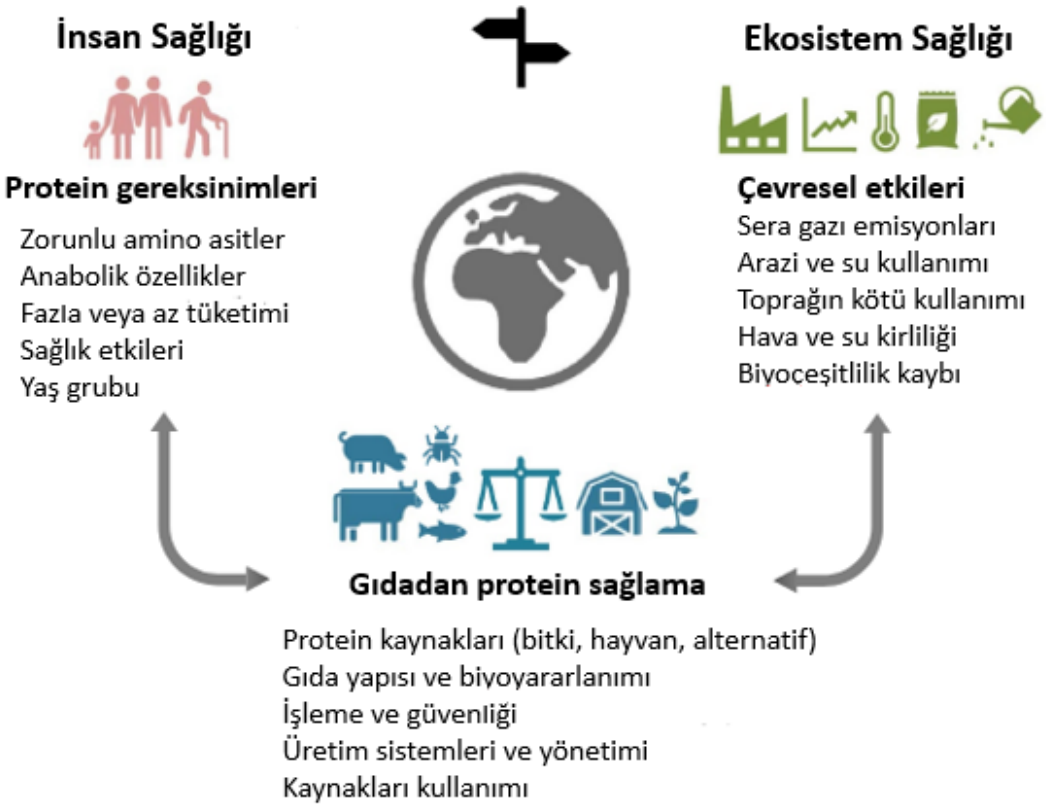
1. Giriş

Birleşmiş Milletler (BM), dünya nüfusunun 2050 yılında 10 milyara ulaşacağını, yeterli miktarda ve kalitede gıdaya ve özellikle protein kaynaklarına ulaşmada güçlükler yaşanacağını öngörmektedir (FAO, 2017). Bunun yanı sıra, çevre kirliliğindeki artışlar, iklim değişiklikleri, köyden kente göçlerin sonucu tarım ve hayvancılık sektöründe gerçekleşen üretim ve kaynak azalmaları, gıda kaynaklarının bilinçsizce kullanımı ve gıda israfı gibi faktörler de yeni politikaların oluşturulması gerekliliğini ortaya koymaktadır (Özertan, 2020).

Sürdürülebilir gıdalar, biyolojik çeşitliliğe ve ekosistemlere karşı koruyucu ve duyarlı, kültürel olarak kabul edilebilir, erişilebilir, uygun fiyatlı, besleyici olarak yeterli, güvenli ve sağlıklı gıdalar olarak tanımlanmaktadır (FAO, 2012). Gelecek yıllarda artan gıda talebini karşılamak için gıdaların sürdürülebilirliğini korumakla birlikte henüz gıda olarak kullanılmayan ürünleri de kullanılabilir hale getirerek süreçlerin yeniden düzenlenmesi gerekirken (Awange ve Kiema, 2018), aynı zamanda Dünya'daki su, enerji, yetiştirme alanı kaynaklarının kullanılması ve sera gazı emisyonları üretiminin kontrolü vb. ekosisteme etkisi de değerlendirilmelidir (FAO, 2017).

Gelişmekte olan ülkelerde 5 yaşın altındaki tüm çocukların yaklaşık %31'i düşük kilolu, %38'i büyüme geriliği (bodurluk) yaşamaktadır (Brabin ve Coulter, 2003). FAO, Dünyadaki Gıda Güvenliği ve Beslenme Durumu Raporu'nda, bu konuyu vurgulayarak 2025 yılı için beslenme hedeflerinde 5 yaşın altında bodur çocuk sayısında %40 azalma, 2030 yılı için %50 azalma sağlamayı öngörmektedir (FAO, 2018).

Gelecekteki protein arz ve talebini, insan ve ekosistem sağlığının kesiştiği noktada (Şekil 1) sağlanması için geleneksel protein kaynaklarının yeterli olmayacağının ve alternatif protein kaynaklarına ihtiyaç olduğu bilinmektedir (Weindl ve ark., 2020).



Şekil 1. İnsan sağlığı ve ekosistemin kesiştiği noktada sürdürülebilir gıda protein kaynağı (Weindl, 2020)

Sürdürülebilir yeni protein kaynakları olarak, çevre dostu üretim koşulları ile besleyici değerleri yüksek olan bitki, böcek, yapay et ve tek hücre proteinleri öne çıkmaktadır (Van der Spiegel ve ark., 2013). Bu derlemede hayvansal kaynakların dışında sürdürülebilir protein kaynaklarının özellikleri ve bu kaynakların ekosisteme etkileri ile değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. Sürdürülebilir Protein Kaynakları

Bitki Bazlı Proteinler

Bitkisel gıdalar hayvansal gıdalardan daha düşük sera gazı emisyonuna sahip, üretim için daha az kaynak gerektiren ve çevreye daha az zararlı ekonomik kaynaklar olmakla birlikte sentetik gübre ve zirai ilaçlarla yapılan yoğun tarıma bağlı olarak gün geçtikçe toprağın verimlilik kalitesinde azalmaya ve çevrede büyük bir hızla olumsuz etkilere neden olmaktadır (Fasolin ve ark., 2019). Yeni tahıl kaynaklarından kinoa ortalama %15 protein ve aminoasit bileşimi ile FAO tarafından belirlenen ideal aminoasit bileşim modeline en yakın miktarlarda zorunlu aminoasitlerin tümünü içeren birkaç bitkisel gıdadan biridir. Özellikle tahıllarda sınırlayıcı aminoasit olan lizinden zengin olması önemlidir (Filho ve ark., 2017). Amarant ise %15-17 oranında protein ve yüksek miktarlarda zorunlu aminoasitleri içeren, ayrıca kuru ve çorak topraklarda, yüksek hava sıcaklıkları gibi olumsuz koşullarda yetişebilen bir tahıldır (Delgado ve ark., 2011). Spirodela, Landoltia, Lemna, Wolffiella ve Wolffia cinsi su mercimekleri %20-35 oranında protein içermekte ve hızla çoğalabilmeleri sebebi ile çevre dostu gıda kaynaklarıdır. Buna ek olarak su mercimeği lizin, kükürtlü aminoasitler, fenilalanin ve tirozin aminoasitleri içeriği ile Dünya Sağlık Örgütü (WHO) önerilerine yakın bir

aminoasit profiline sahiptir. Özellikle Wolffia türlerinin besin değeri, WHO standartlarına göre okul öncesi yaştaki çocukların gereksinimlerine daha uygun olarak saptanmıştır. W. hyalina ve W. microscopica türlerinin besin değerleri ile insan beslenmesine en uygun türler olduğu belirlenmiştir (Appenroth ve ark., 2018).

Bitki bazlı proteinlerinin geliştirilmesi ve hızlı bir şekilde iyileştirilmesi, hayvansal ürünleri diyetlerinden çıkaran vejeteryanlar ve veganlar için protein alımında alternatif kaynaklar olacaktır. Doğru tarım uygulamaları ile bitkisel protein kaynaklarının ihtiyaç duyduğu ekosistem için faydalı olacağı ve bitkilerin sürdürülebilir kaynaklara örnek olacakları düşünülmektedir.

Yenilebilir Böcekler

Yenilebilir böcekler zengin besin öğesi profilleri nedeniyle umut vadeden sürdürülebilir gıda kaynakları olarak uzun süredir ilgi görmektedir. Dünya'da en az 2 milyar insan tarafından böcekler gıda olarak tüketilmektedir (Van Huis, 2013). Literatürde mevcut olan verilere göre böcek yetiştiriciliğinin, 2015 yılında Birleşmiş Milletler Genel Kurulu'nun belirlediği onyedi sürdürülebilir kalkınma hedefinin, sekizini doğrudan, dokuz tanesini ise dolaylı olarak karşılayabileceği düşünülmektedir (Ravi ve ark., 2020).

Yenilebilir böceklerin sürdürülebilir gıda olarak kabul edilmesinde; çevre dostu, erişilebilirliği kolay, yüksek doğurganlık oranları, hızlı büyümeleri ve ekonomik bir kaynak olmasının rolü büyüktür (Halloran ve ark., 2018). Geleneksel protein kaynaklarından 1 kg sığır, domuz ve tavuk etinden protein üretimini, 1 kg böcekten protein üretimine kıyaslarsak daha fazla yetiştirme alanı, su ve yem kaynağını kullanmalarının yanı sıra sera gazı üretimi de oldukça fazladır (Gahukar, 2016). Bu sebeplerden ötürü böcek tüketimi, kısıtlı ekonomik kaynaklara sahip toplumlarda gıda kıtlığını ortadan kaldırarak dünya gıda güvenirliğini önemli ölçüde arttırabilir (Ordoñez-Araque ve Egas-Montenegro, 2021). En fazla tüketilen böcek türleri; un kurtlarının da dahil olduğu kınkanatlılar %31 (Coleoptera), kelebekler ve güveler %18 (Lepidoptera), arılar ve karıncalar %14 (Hymenoptera), çekirge ve cırcır böcekleri %13 (Orthoptera), yaprak böcekleri %10 (Hemiptera), termitler %3 (Isoptera), yusufçuklar %3 (Odonata), sinekler %2 (Diptera) olarak listelenmiştir (FAO, 2013).

Böceklerin besin öğesi profili türler arasında değişiklik göstermesinin yanı sıra, aynı tür olsa dahi beslenme ve gelişme evrelerine göre de değişkenlik gösterir (Boulos ve ark., 2020). Yenilebilir böcekler yüksek miktarda protein, zorunlu aminoasitler ve yağ asitleri (ω-6 yağ asidi ve ω-3 yağ asidi), diyet lifi, vitamin (riboflavin, pantotenik asit, biyotin ve folik asit) ve mineral (bakır, demir, magnezyum, manganez, fosfor, selenyum ve çinko) içeriğine sahip son derece besleyici ve sağlıklı gıda kaynaklarıdır (Bessa ve ark., 2020).

Böcekler toplam kuru ağırlıklarının %38 ile %77'si oranında protein içermektedirler. Birçok böcek türünün, 100 g kuru ağırlık başına (örneğin cırcır böcekleri %68.7) kırmızı et (%27.4) veya morina balığından (%28.5) daha yüksek oranda protein içerdiği bildirilmiştir (Gahukar, 2011). Genellikle böcekler, sekiz zorunlu aminoasidin tümünü içeren "tam kaliteli" hayvansal protein kaynağı olarak, FAO ve WHO'nun referans değerlerine uygundur (Bukkens, 2005). Böcek proteinlerinin sindirilirliği, kitinin uzaklaştırılması ile örneğin, arılarda %71.5 iken, %94.3'e artmıştır (Soares De Castro ve ark., 2018). Yenilebilir böcekler, çeşitli biyoaktif bileşiklere (polisakkaritler, proteinler, peptitler, yağ asitleri, polifenoller, flavanoidler, tanninler, kitosan, gallik asit,

triterpenoidler, alkaloidler ve karotenoidler) sahip olmaları nedeniyle insan vücudunda antioksidan, antienflamatuar, antidiyabetik, antimikrobiyal etkileri bildirilmiştir (Jantzen da Silva Lucas ve ark., 2020). Bununla birlikte, toksitite, mikrobiyolojik ve alerjenite çalışmalarına ihtiyaç vardır (Mancini ve ark., 2019).

Yapay Et

Laboratuvar koşullarında üretilen et; insancıl, güvenli ve çevreye faydalı bir alternatif gıda olarak ileri sürülen yapay etten (in vitro et) yapılmış ilk köfte Singapur Gıda Kurumu tarafından ilk yasal onay ile Singapur'daki bir restoranda halka sunulmuştur (Kusmer, 2020).

Tuomisto ve ark. (2011) yaptığı bir çalışmada, belirli üretim koşullarında yapay etin, geleneksel et üretimine kıyasla enerji tüketimini ve arazi kullanımını %99, su kullanımını %90 ve enerji tüketimini %40 azaltabileceğini bildirmiştir. Yapay etler iki farklı kategoride, birincisi, canlı laboratuvar ortamında üretilen doku ve hücrelerden elde edilen kültür et veya in vitro et'tir. İkincisi ise genetiği değiştirilmiş organizmalardan üretilen veya klonlama ile elde edilen yapay (sentetik) ettir (Bonny ve ark., 2015). Kök hücreler canlı bir hayvandan biyopsi yöntemiyle ağrısız bir şekilde alınır ve çoğalmaları için ihtiyaç duydukları besinleri ve enerjiyi sağlayan bir biyoreaktöre yerleştirilir. Bu hücreler, kas ve yağ dokusuna dönüşür. Daha sonra renklendirme ve baharat ekleme gibi işlemlerden sonra etin son hali oluşturulur, böylece hayvan kesimi olmadan yenilebilir et üretilmiş olur (Tuomisto, 2019). Yapay et üretim sürecinde kullanılan kök hücreler, biyoreaktör tasarımı ve proses için en iyi yöntem konusunda hala belirsizlikler bulunmaktadır. Geleneksel kırmızı et üretimi ile benzerliklere rağmen, genomlarını laboratuvarda yapay olarak değiştirilen hayvanlar yapay veya insan yapımı olarak kabul edildiğinden, yapay etlerin tüketiciler tarafından kabul edilmesi tartışılır bir konudur (Bonny ve ark., 2015). Bu sebeplerden dolayı yapay et için daha fazla iyileştirme ve geliştirme çalışmasına ihtiyaç vardır.

Tek Hücre Proteinleri

Tek hücre proteinleri (THP) veya mikrobiyal proteinler, özellikle mantarlar (mayalar ve ipliksi mantarlar), mikro algler (siyanobakteriler ve tek hücreli ökaryotlar) ve bakteriler gibi tek hücreli veya çok hücreli mikroorganizmalardan üretilen proteinlere verilen isimdir (Fasolin ve ark., 2019). THP kültür alg, maya veya bakterilerden ekstrakte edilen ve özellikle hayvan yemlerinde veya diyet takviyeleri olarak protein açısından zengin gıdaların ikamesi olarak kullanılırlar. Mikroorganizmalar genellikle tanklarda veya reaktörlerde, mikroalgler ise açık havuz sistemlerinde yetiştirildiğinden, tarım ve hayvancılıkta olduğu gibi geniş araziler ve büyük su rezervuarları gerektirmez ve sera gazı salınımına sebep olmazlar (Laurens ve ark., 2017). Aynı zamanda mikrobiyal protein üretiminde tarımsal ve endüstriyel yan ürünleri ve atıkları besi yeri kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu da mikrobiyal protein üretiminin bir diğer büyük avantajını; atık arıtma ile çevre dostu bir yaklaşım sağlamasıyla sunmaktadır (Fasolin ve ark., 2019). Ayrıca bitkisel kaynaklardan farklı olarak üretimleri de mevsimsel ve iklimsel değişimlerden bağımsızdır ve yıl boyunca üretilebilirler. Tek hücre proteinlerinin üretim maliyetini düşürmek için en önemli nokta, mikroorganizmaların büyümesi ve üremesi için bir besin kaynağı olarak ucuz ve uygun substratların veya biyolojik olarak parçalanabilir tarımsal-endüstriyel yan ürünlerin seçilmesidir. Kuru madde bazında %60-82 olan yüksek protein içeriğine ve çoğu hayvan ve bitki kaynağında yetersiz olan lizin ve metiyonin gibi zorunlu aminoasitler açısından da zengindir (Sharif ve ark., 2021). İnsan beslenmesi için gerekli aminoasit puanlama modelini (FAO/WHO)

karşılaması nedeniyle alternatif bir yüksek kaliteli protein kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Matassa ve ark. 2016).

Mantarlar, tek hücre protein üretimi için yetiştirildiklerinde %30-50 oranında protein içerirler. Lizin ve treonin bakımından zenginken, kükürt içeren aminoasitlerden metiyoninin yetersiz olmasına rağmen aminoasit profilleri FAO standartlarını karşılamaktadır (Nasseri ve ark., 2011). Ayrıca K. fragilis mantarı peynir altı suyunda büyüdüğünde kükürt içeren aminoasitlerce eksikliğin olmadığı saptanmıştır (Willetts ve Ugalde, 1987). Bazı mikroalg türleri ise %60-70'e kadar çıkabilen protein içerirken, ayrıca ω-3 yağ asidi, vitamin, mineral ve klorofil içerirler (Sousa ve ark., 2008). Bakteriyel tek hücre proteinlerinin protein oranı ise %50-80 arasındayken metiyonin içeriği %3'e varan oranlarla genellikle algal veya fungal tek hücre proteinlerinden daha yüksek bir orana sahiptir (Øverland ve ark., 2010).

Mikroalglerden, Chlorella vulgaris protein atığından pepsin hidrolizatı ile anjiyotensin I dönüştürücü enzim inhibe edici aktiviteye sahip peptitler, antioksidan ve antikanser aktiviteye sahip peptitler (Sheih ve ark., 2010) elde edilmiştir. THP üretimi sürdürülebilirlik açısından cazipken, gıda güvenliği açısından riskli olabileceği konuları çok dikkatli değerlendirilmelidir.

3. Sonuçlar

Sürdürülebilirlik açısından cazip olan alternatif protein kaynakların tüketimini toplumlarda yaygınlaştırabilmek için mühendislik ve sağlık bilimleri çalışmaları hızla devam etmelidir. Ayrıca iyi tasarlanmış randomize kontrollü çalışmalar ile bu alternatiflerin gıdaların sağlık üzerindeki etkileri saptanmalıdır.

Kaynaklar

- Appenroth, K.-J., Sree, K. S., Bog, M., Ecker, J., Seeliger, C., Böhm, V., Jahreis, G. (2018). Nutritional Value of the Duckweed Species of the Genus Wolffia (Lemnaceae) as Human Food. Frontiers in Chemistry, 6(483). doi:10.3389/fchem.2018.00483.
- Awange, J. ve Kiema, J. (2018). Environmental Geoinformatics: Extreme Hydro-Climatic and Food Security Challenges: Exploiting the Big Data: Springer.
- Bessa, L. W., Pieterse, E., Sigge, G. ve Hoffman, L. C. (2020). Insects as human food; from farm to fork. Journal of the Science of Food and Agriculture, 100(14), 5017-5022. doi: 10.1002/jsfa.8860.
- Bonny, S. P. F., Gardner, G. E., Pethick, D. W. ve Hocquette, J.F. (2015). What is artificial meat and what does it mean for the future of the meat industry? Journal of Integrative Agriculture, 14(2), 255–263. doi:10.1016/s2095-3119(14)60888-1.
- Boulos, S., Tännler, A. ve Nyström, L. (2020). Nitrogen-to-Protein Conversion Factors for Edible Insects on the Swiss Market: T. molitor, A. domesticus, and L. migratoria. Frontiers in Nutrition, 7(89). doi:10.3389/fnut.2020.00089.
- Brabin, B. J., Coulter, J.B.S. (2003). Nutrition-associated disease. In: Cook, G.C., Zumla, AI (Editörler). Manson's tropical diseases. London: Saunders. 561-80.
- Bukkens, S.G.F. (2005). Insects in the Human Diet: Nutritional Aspects. In: Paoletti, M.G. (Editörler), Ecological Implications of Minilivestock: Potential of Insects, Rodents, Frogs, and Snails. Science Publishers, Enfield, NH, 545–577. ISBN 1-57808-339-7.
- Delgado, M. C. O., Tironi, V. A. ve Añón, M. C. (2011). Antioxidant activity of amaranth protein or their hydrolysates under simulated gastrointestinal

digestion. LWT-Food Science and Technology, 44(8), 1752-1760. doi: 10.1016/j.lwt.2011.04.002.

- FAO. (2012). World Agriculture Towards 2030/2050 The 2012 Revision. Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome. http://www.fao.org/3/ap106e/ap106e.pdf (Son erişim tarihi: 12.04.2021).
- FAO. (2013). Edible insects. Future prospects for food and feed security Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, http://www.fao.org/3/i3253e/i3253e00.pdf (Son erişim tarihi: 12.04.2021).
- FAO. (2017). The Future of Food and Agriculture, Trends and Challenges, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, http://www.fao.org/3/a-i6583e.pdf (Son erişim tarihi: 13.04.2021).
- FAO. (2018). The State of Food Security and Nutrition in the World. Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome, http://www.fao.org/3/i9553en/i9553en.pdf (Son erişim tarihi: 11.04.2021).
- Fasolin, L. H., Pereira, R. N., Pinheiro, A. C., Martins, J. T., Andrade, C., Ramos, O. ve Vicente, A. (2019). Emergent food proteins–Towards sustainability, health and innovation. Food Research International, 125, 108586. doi:10.1016/j.foodres.2019.108586.
- Filho, A. M. M., Pirozi, M. R., Borges, J. T. D. S., Pinheiro Sant'Ana, H. M., Chaves, J. B. P., ve Coimbra, J. S. D. R. (2017). Quinoa: Nutritional, functional, and antinutritional aspects. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 57(8), 1618-1630. doi:10.1080/10408398.2014.1001811.
- Gahukar, R.T. (2011). Entomophagy and human food security. International Journal of Tropical Insect Science, 31: 129–144. doi10.1017/S1742758411000257.
- Gahukar, R. T. (2016). Chapter 4 - Edible Insects Farming: Efficiency and Impact on Family Livelihood, Food Security, and Environment Compared With Livestock and Crops. In A. T. Dossey, J. A. Morales-Ramos ve M. G. Rojas (Editörler), Insects as Sustainable Food Ingredients, 85-111. San Diego: Academic Press.
- Halloran, A., Flore, R., Vantomme, P. ve Roos, N. (2018). Edible Insects in Sustainable Food Systems. ISBN 978-3-319-74011-9 (eKitap) doi:10.1007/978-3-319-74011-9.
- Jantzen da Silva Lucas, A., Menegon de Oliveira, L., da Rocha, M. ve Prentice, C. (2020). Edible insects: An alternative of nutritional, functional and bioactive compounds. Food Chemistry,311,126022. doi:10.1016/j.foodchem.2019.126022.
- Kusmer, A. (2020) Is Singapore's approval of lab-grown meat a win for the climate? The Wordl. https://www.pri.org/stories/2020-12-21/singapore-s-approval-lab-grown-meat-win-climate (Son erişim tarihi 18.04.2021).
- Laurens, L. M., Markham, J., Templeton, D. W., Christensen, E. D., Van Wychen, S., Vadelius, E. W., . . . Pienkos, P. T. (2017). Development of algae biorefinery concepts for biofuels and bioproducts; a perspective on process-compatible products and their impact on cost-reduction. Energy & Environmental Science, 10(8), 1716-1738. doi: 10.1039/C7EE01306J.
- Mancini, S., Moruzzo, R., Riccioli, F. ve Paci, G. (2019). European consumers' readiness to adopt insects as food. A review. Food Research International, 122, 661–678. doi:10.1016/j.foodres.2019.01.041.

- Matassa, S., Boon, N., Pikaar, I. ve Verstraete, W. (2016). Microbial protein: future sustainable food supply route with low environmental footprint. Microbial Biotechnology, 9(5), 568-575. doi:10.1111/1751-7915.12369.
- Nasseri, A., Rasoul-Amini, S., Morowvat, M. ve Ghasemi, Y. (2011). Single cell protein: production and process. American Journal of food technology, 6(2), 103-116.
- Ordoñez-Araque, R. ve Egas-Montenegro, E. (2021). Edible insects: A food alternative for the sustainable development of the planet. International Journal of Gastronomy and Food Science, 23, 100304.doi:10.1016/j.ijgfs.2021.100304.
- Øverland, M., Tauson, A.-H., Shearer, K. ve Skrede, A. (2010). Evaluation of methane-utilising bacteria products as feed ingredients for monogastric animals. Archives of Animal Nutrition, 64(3), 171-189. doi:10.1080/17450391003691534.
- Özertan, G. (2020). Sürdürülebilir Büyüme Bağlamında Tarım ve Gıda Sektörünün Analizi, TÜSİAD-T/2020-03/613.
- Ravi, H. K., Degrou, A., Costil, J., Trespeuch, C., Chemat, F. ve Vian, M. A. (2020). Larvae Mediated Valorization of Industrial, Agriculture and Food Wastes: Biorefinery Concept through Bioconversion, Processes, Procedures, and Products. Processes, 8(7), 857. doi:10.3390/pr8070857.
- Sharif, M., Zafar, M. H., Aqib, A. I., Saeed, M., Farag, M. R. ve Alagawany, M. (2021). Single cell protein: Sources, mechanism of production, nutritional value and its uses in aquaculture nutrition. Aquaculture, 531, 735885. doi:10.1016/j.aquaculture.2020.735885.
- Sheih, I. C., Fang, T. J., Wu, T.-K. ve Lin, P.-H. (2010). Anticancer and Antioxidant Activities of the Peptide Fraction from Algae Protein Waste. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(2), 1202-1207. doi:10.1021/jf903089m.
- Soares de Castro, R., O'Hara, A., Gonçalves dos Santos Aguilar, J. ve Fontenele Domingues, M., (2018) Nutritional, functional and biological properties of insect proteins: processes for obtaining, consumption and future challenges. Trends Food Sci. Technol. 76, 82–89. doi:10.1016/j.tifs.2018.04.006.
- Sousa, I., Gouveia, L., Batista, A. P., Raymundo, A. ve Bandarra, N. M. (2008). Microalgae in novel food products. Food chemistry research developments, 75-112.
- Tuomisto, H. L. (2019). The eco-friendly burger: Could cultured meat improve the environmental sustainability of meat products? EMBO Reports, 20(1), e47395. doi: 10.15252/embr.201847395.
- Tuomisto H., Hanna L. T. ve Mattos M. J. T. D. (2011). Environmental impacts of cultured meat production. Environmental Science and Technology, 45, 6117. doi: 10.1021/es200130u.
- Van Huis, A. (2013). Potential of Insects as Food and Feed in Assuring Food Security. Annual Review of Entomology, 58: 563–583. doi:10.1146/annurev-ento-120811- 153704.
- Van der Spiegel, M., Noordam, M.Y., Van der Fels-Klerx, H.J. (2013). Safety of novel protein sources (insects, microalgae, seaweed, duckweed, and rapeseed) and legislative aspects for their application in food and feed production. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 12(6), 662-678. doi: 10.1111/1541-4337.12032.
- Weindl, I., Ost, M., Wiedmer, P., Schreiner, M., Neugart, S., Klopsch, R., … Klaus, S. (2020). Sustainable food protein supply reconciling human and

ecosystem health: A Leibniz Position. Global Food Security, 25, 100367. doi:10.1016/j.gfs.2020.100367.

- Willetts, A. ve Ugalde, U. (1987). The production of single-cell protein from whey. Biotechnology letters, 9(11), 795-800. doi:10.1007/BF01028286.

Mühliye (Corchorus olitorius) Bitkisine Farklı Kurutma Metotlarının Etkisi

Nezahat Olcay, Mustafa Kürşat Demir
Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Demeç Sokak, 42090, Konya/TÜRKİYE
olcaynezahat@gmail.com

Özet: Mühliye, Tiliaceae familyasının Corchorus cinsine ait bir bitkidir. İyi bir protein, demir ve potasyum kaynağı olup, fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesi yüksektir. Geleneksel tıpta birçok hastalığa karşı terapötik olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada mühliye bitkisinin kurutulmasında; tepsili, etüv, mikrodalga ve vakum kurutma olmak üzere dört farklı kurutma metodunun, mühliyenin fiziksel (L*, a*, b*, C* ve h° açısı) ve kimyasal (nem, aw, serbest, bağlı, toplam fenolik madde, DPPH antioksidan aktivite) özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Renk ölçümleri sonucunda renk değerlerini en iyi koruyan kurutma metodunun vakumlu kurutma olduğu görülmüştür. Toplam fenolik madde içerikleri en yüksek olan örneklerin sırasıyla tepsili (495,61 g GAE/kg) ve vakumlu (466,60 g GAE/kg) kurutucuda kurutulan mühliye tozları olduğu tespit edilmiştir. Serbest ekstraktlarda etüvde (% 68,24) kurutulan örneklerin, bağlı ekstraktlarda ise tepsili (% 74,62) ve vakumlu (% 72,26) kurutulan örneklerin antioksidan aktivitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda, tepsili ve vakumlu kurutmayla elde edilen mühliye tozunun bir katkı ya da ikame maddesi olarak ucuz ve fonksiyonel nitelikte yeni gıda formülasyonlarında kullanımı önerilmektedir.
Anahtar Kelimeler: Mühliye, Tepsili kurutma, Etüvde kurutma, Mikrodalga kurutma, Vakumlu kurutma

1. Giriş

Mühliye, Tiliaceae familyasının Corchorus cinsine ait, Afrika kökenli, gıda olarak tüketilen bir bitkidir (Islam, 2013; Loumerem ve Alercia, 2016). Tropik, subtropik ve ılıman bölgelerde yetiştirilebilen mühliye bitkisi, odunsu gövdeye ve oval, tırtıklı yeşil yapraklara sahiptir. Gıda olarak tüketildiği bölgeler başta Orta Doğu olmak üzere, Afrika, Hindistan, Kıbrıs ve Japonya'dır. Besin değeri yüksek yapraklı bir sebze olması nedeniyle mühliyenin gıda pazarındaki önemine dikkat çekilmektedir (Islam, 2013). Literatürde mühliyenin omega-3 yağ asidi, folik asit ve karotenoidler açısından zengin, iyi bir protein, demir ve potasyum kaynağı olduğu bildirilmiştir (Chen ve Saad, 1981; El-Qudah ve ark., 2011; Choudhary ve ark., 2013; Adetuyi ve Dada, 2014; Mahmoud ve ark., 2016; Tareq ve ark., 2019). Mühliye ayrıca yüksek fenolik madde içeriğine ve antioksidan özelliklere (yüksek şelatlama aktivitesi ve radikal indirgeme gücü) sahip bir bitkidir (Djenidi ve ark., 2020). Kinik asit, 4-O-kafeoil kinik asit, 3,4-di-O- kafeoil kinik asit, protokatekuik asit, kafeik asit, kuersetin ve cirsiliol mühliyede tespit edilen majör fenolik bileşiklerdir (Yakoub ve ark., 2018). Mühliye yapraklarının serbest fenolik madde içeriğindeki ana bileşiklerin klorojenik asit (7,5 mg/100 g) ve izorhamnetin (51,1 mg/100 g) olduğu, kafeik asitin (58,1 mg/100 g) ise bağlı fenoliklerde ana bileşik olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin ise hiperglisemi, oksidatif hasar, tip 2 diyabet ve hipertansiyon üzerinde pozitif etkilerinin olduğu bildirilmiştir (Oboh ve ark., 2012). Ayrıca geleneksel tıpta, sebze olarak tüketilen mühliye yapraklarının; kalp hastalığı, kanser, diyabet, hipertansiyon, ateş, kronik sistit, soğuk algınlığı ve tümör gibi hastalıklara karşı terapötik olarak kullanıldığı bilgisi de literatürde yer almaktadır (Oboh ve ark., 2009). Mühliye yapraklarıyla beslenen fare deneklerinde obezitenin önemli ölçüde iyileştirildiği de literatürde bildirilmiştir (Lee ve ark., 2020). Mühliye; yüksek

besin değeri, fitokimyasal madde içeriği, antioksidan ve terapötik özellikleriyle ucuz ve kaliteli bir besin kaynağı olarak görülmekte, gıda güvencesi stratejisinde ekonomik bir rol oynamaktadır (Loumerem ve Alercia, 2016).

Bu çalışmanın amacı; mühliye bitkisinin kurutulmasıyla, gıda formülasyonlarında kullanılmak üzere yeni terapötik bir gıda ingrediyenti elde etmektir. Bu amaç doğrultusunda; tepsili, etüv, mikrodalga ve vakum kurutma metotları arasında, mühliye bitkisinin rengini, fenolik madde içeriğini ve antioksidan özelliklerini en iyi koruyan kurutma metodunun belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan mühliye bitkisi (Corchorus olitorius) yerel pazardan günlük ve taze olarak temin edilmiştir.

2.2. Mühliye Bitkisinin Kurutulması

Kurutmadan önce mühliye bitkisinin yaprakları saplarında ayrılmış ve yıkanmıştır. Kullanılacak kurutma normları ön denemelerle belirlenmiştir.

Etüvde kurutmada; mühliye yaprakları, 60 °C'de 5 saat boyunca laboratuvar tipi etüvde (Nüve KD 200, Ankara, Türkiye) kurutulmuştur.

Tepsili kurutmada; tepsilere dizilen mühliye yaprakları, 60 °C'de 3 saatte tepsili kurutucuda (Eksis Lab., Isparta, Türkiye) kurutulmuştur.

Mikrodalga kurutmada; mühliye yaprakları, mikrodalga fırında (LG SolarDOM, MP-9485, Seul, Güney Kore) 360 W mikrodalga gücünde 8 dakikada kurutulmuştur.

Vakumlu kurutmada; mühliye yaprakları vakumlu etüvde (JSR, JSVO-60T, Gongju, Güney Kore) 60 °C ve 100 mmHg mutlak basınçta 3 saatte kurutulmuştur.

Kurutulan örnekler laboratuvar tipi bir öğütücüde (Alveo, Konya, Türkiye) öğütülerek toz haline getirilmiş, 500 µm elek ile elenmiştir. Tüm örnekler analizlere kadar polietilen torbalarda (24 ± 1 °C) muhafaza edilmiştir.

2.3. Analizler

Mühliye tozlarının renk okumaları Hunter Lab Color Quest II Minolta CR-400 (Konica Minolta Sensing, Inc., Osaka, Japonya) cihazı kullanılarak L* değeri (siyah/beyaz), a* değeri (kırmızı/yeşil) ve b* değeri (sarı/mavi) cinsinden ölçülmüştür (Francis, 1998).

Chroma (C*) değeri ($C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$) formülüyle, Hue açısı (h°) değeri ise ($h° = \tan^{-1}(b^*/a^*)$) formülüyle hesaplanmıştır.

Nem analizi AACC 44–19'a göre, 135 °C'de 2.5 saat normu uygulanarak yapılmıştır (AACC, 1990).

Su aktivitesi (aw), bir su aktivitesi ölçüm cihazı (LabTouch-aw, Novasina, İsviçre) kullanılarak ölçülmüştür. Örnekler cihazın içerisindeki kabın yüzeyini kaplayacak şekilde konularak oda sıcaklığında dengeye ulaşması beklenmiştir.

Fenolik madde miktarı analizi, Aydın (2014)'ın kullandığı metot modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Örnekler önce serbest fenolik madde ektraksiyonuna, daha sonra bağlı fenolik madde ekstraksiyonuna tabi tutulmuş, elde edilen ekstraktlardan serbest, bağlı ve toplam fenolik madde miktarları tespit edilmiştir.

Antioksidan aktivite analizi, elde edilen serbest ve bağlı ekstraktlarda, DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) metoduna göre gerçekleştirilmiştir (Gyamfi ve ark., 1999; Beta ve ark., 2005). Sonuçlar, (Antioksidan aktivite %)=$(\frac{A_{Kontrol} - A_{Örnek}}{A_{Kontrol}})$ formülüyle hesaplanmıştır.

2 tekerrürlü olarak yürütülen denemeler sonunda elde edilen veriler, JMP istatistik programı, 14.0.1 versiyonu (SAS Institute Inc., Cary, NC, ABD) kullanılarak Tukey HSD analizine tabi tutulmuştur (Düzgüneş ve ark., 1987).

3. Bulgular

Farklı metotlarla kurutulan mühliye tozlarına ait renk değerleri Tablo 1'de gösterilmektedir. Renk ölçümlerine göre en yüksek L* ve b* değerleri vakum kurutma, en düşük L* ve b* değerleri ise mikrodalga kurutma kullanılan örneklerde elde edilmiştir. En yüksek yeşillik değeri vakum kurutma kullanılan örnekte elde edilirken, en düşük yeşillik değerine mikrodalga kurutma kullanılan örnekte rastlanmıştır. Bu veriler doğrultusunda mühliye tozu üretiminde, renk değerlerinde en iyi etkiye sahip kurutma metodunun vakum kurutma olduğu söylenebilir. Mikrodalga kurutmanın ise renk değerleri üzerinde en negatif etkiye sahip kurutma metodu olduğu görülmektedir. Vakum kurutmanın örneklerin rengini en iyi koruyan metot olmasının muhtemel nedeni, vakum uygulamasıyla örneklerin renk pigmentlerindeki oksidasyon olaylarının azaltılmasıdır (Yongsawatdigul ve Gunasekaran, 1996; Erbay ve Küçüköner, 2008).

Tablo 1. Mühliye tozlarına ait renk değerleri

Örnek	L*	a*	b*	C*	h°
Tepsili	48,86 ± 0,13c	-11,70 ± 0,08c	23,14 ± 0,13b	25,94 ± 0,08b	116,84 ± 0,28a
Etüv	51,17 ± 0,01b	-10,88 ± 0,04b	23,72 ± 0,03b	26,10 ± 0,04b	114,62 ± 0,05b
Mikrodalga	42,76 ± 0,41d	-9,09 ± 0,09a	22,38 ± 0,19c	24,16 ± 0,21c	112,11 ± 0,02c
Vakum	52,32 ± 0,26a	-12,90 ± 0,08d	25,04 ± 0,12a	28,16 ± 0,14a	117,27 ± 0,02a

Yüksek kroma değerleri, daha yoğun ve canlı bir rengin göstergesidir (Jacomino ve ark., 2003). Mühliye örneklerinin kroma değerlerinde de L*, a* ve b* değerlerine benzer şekilde en pozitif etkinin vakum kurutmayla, en negatif etkinin ise mikrodalga

kurutmayla elde edildiği görülmüştür. Kurutma işlemleri sırasında polifenol oksidaz ve peroksidaz gibi oksidatif enzimlerin aktivasyonu gerçekleşebilmektedir (Kamiloglu ve ark., 2016). Mikrodalga kurutmayla elde edilen mühliye tozlarının renk değerlerinin diğer örneklerden daha fazla negatif etkiye maruz kalmasının muhtemel sebebi, kurutma prosesi sırasında oksidatif enzimlerin aktivasyonudur.

Hue açısı 0° ile 360° arasındaki tam bir spektrumu temsil eden bir renk parametresidir. Örneklerin a* değeri negatif ve b* değeri pozitifse, renk yeşil ile sarının kombinasyonu şeklinde olmakta, hue açısı değeri ise 90° ile 180° arasında bulunmaktadır (Yancey ve Kropf, 2008; De Pilli ve ark., 20014). Tablo 1'de en yüksek hue açısı değerlerine sahip örneğin vakum kurutmayla elde edilen mühliye örneği olduğu, hue açısı değeri bakımından vakumlu ve tepsili kurutulan örnekler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmadığı görülmektedir ($p>0,05$). Mikrodalga kurutmayla elde edilen mühliye tozunun hue açısı değerinin ise diğer örneklerden istatistiki olarak önemli ölçüde düşük olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Dolayısıyla mikrodalga kurutmanın diğer metotlara kıyasla, mühliye örneklerinde yeşil renk veren pigmentlere daha fazla negatif etkide bulunduğu söylenebilmektedir.

Farklı metotlarla kurutulan mühliye tozlarına ait nem ve su aktivitesi analiz sonuçları Tablo 2'de gösterilmektedir. Etüvde kurutulan mühliye örneklerinin aw ve nem değerleri diğer metotlarla kurutulan örneklerden önemli ölçüde yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Mikrodalga kurutma uygulanan örneklerin aw değeri, tepsili kurutucuda kurutulan örneklerin ise nem değeri diğer örneklerden önemli ölçüde düşük bulunmuştur ($p<0,05$).

Tablo 2. Mühliye tozlarının nem ve aw değerleri

Örnek	Aw	Nem (%)
Tepsili	0,266 ± 0,001ab	8,53 ± 0,03b
Etüv	0,267 ± 0,001a	9,14 ± 0,11a
Mikrodalga	0,264 ± 0,002b	8,72 ± 0,14ab
Vakum	0,266 ± 0,002ab	8,97 ± 0,15ab

Isıl iletimin kondüksiyon, konveksiyon ve radyatif transferiyle gerçekleştiği geleneksel termal yöntemlerden farklı olan mikrodalga teknolojisinde, ısınma prosesi malzemenin dielektrik özelliklerine bağlı olarak içten gerçekleşmekte ve hacimsel ısıtma olarak bilinen bir etkiye neden olmaktadır. Gıdalar yüksek su içeriğine sahip materyaller olup, mikrodalga prosesinde oluşan ısı, gıdalardaki dipol momente sahip su moleküllerinin oluşturduğu sürtünmeyle açığa çıkmaktadır (Wray ve Ramaswamy, 2015). Mikrodalga prosesiyle kurutulan mühliye örneklerinin su aktivitesi değerlerinin düşük olmasının muhtemel nedeninin hacimsel ısıtma etkisi olduğu söylenebilir.

Tepsili kurutucudaki iyi hava akışı dağılımı, kurutulmuş ürünlerin nihai nem içeriğinin uniform olmasını sağlamaktadır (Misha ve ark., 2013). Ayrıca kurutucu hava hızındaki artışla kurutma oranının da arttığı literatürde bildirilmiştir (Çakmak ve Yıldız, 2009). Bu

bilgiler ışığında, tepsili kurutucuyla kurutulan mühliye örneklerinin nem içeriğinin daha düşük olmasının nedeninin prosesteki hava akımından kaynaklandığı söylenebilir.

Farklı metotlarla kurutulan mühliye tozlarına ait fenolik madde analiz sonuçları Tablo 3'te gösterilmektedir. Fenolik madde analizi sonuçlarına göre örneklerin serbest fenolik madde miktarı üzerinde en pozitif etkiye sahip kurutma metodunun etüvde kurutma, en negatif etkiye sahip metodun ise mikrodalga kurutma olduğu görülmektedir. Bağlı fenolik madde sonuçlarında ise serbest fenolik madde sonuçlarının tersi bir etki gözlenmiş olup, en düşük bağlı fenolik madde içeriği (158,38 g GAE/kg) etüvde kurutulan örneklerde tespit edilmiştir ($p<0,05$). Mikrodalga ve tepsili kurutma metotlarıyla kurutulan örneklerin bağlı fenolik madde içerikleri arasında önemli bir fark tespit edilmezken ($p>0,05$), bu metotlarla elde edilen mühliye tozlarının bağlı fenolik madde miktarları diğer örneklerinkinden önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$).

Tablo 3. Mühliye tozlarının fenolik madde içerikleri

Örnek	Serbest Fenolik (g GAE/kg)	Bağlı Fenolik (g GAE/kg)	Toplam Fenolik (g GAE/kg)
Tepsili	243,13 ± 2,17bc	252,48 ± 2,61a	495,61 ± 4,78a
Etüv	273,37 ± 8,70a	158,38 ± 0,01c	431,75 ± 8,70c
Mikrodalga	218,02 ± 5,80c	242,22 ± 0,29a	460,24 ± 6,09bc
Vakum	253,89 ± 0,01ab	212,70 ± 2,61b	466,60 ± 2,61ab

Kurutma işlemleri sırasında polifenol oksidaz ve peroksidaz gibi oksidatif enzimlerin aktivasyonu, fenolik bileşiklerin kaybına neden olabilir (Kamiloglu ve ark., 2016). Renk analizi sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda, mikrodalga kurutmayla elde edilen mühliye tozlarının serbest fenolik madde içeriklerinin düşük olmasının muhtemel nedeninin, oksidatif enzimlerin aktivasyonu olduğu söylenebilir.

Kamiloglu ve ark. (2016) kurutma prosesinin meyve ve sebzelerin antioksidan potansiyeli üzerine etkilerini derledikleri çalışmalarında, farklı kurutma proseslerinin fenolik madde içeriğinde artışa neden olabildiğini, bu artışın ise kurutma prosesi sırasında bitki hücre duvarına bağlanan fenolik bileşiklerin salınımıyla açıklanabileceğini bildirmişlerdir. Etüvde kurutma prosesi sırasında, mühliye örneğinde hücre duvarının parçalanarak bağlı fenoliklerin salınımının gerçekleştiği, dolayısıyla örneklerin serbest fenolik madde miktarının yüksek, bağlı fenolik madde miktarının ise düşük olduğu söylenebilir.

En yüksek toplam fenolik madde içeriği (495,61 g GAE/kg) tepsili kurutucuda kurutulan örneklerde elde edilmiştir ($p<0,05$). Vakum ve tepsili kurutma metodunun kullanıldığı örneklerin toplam fenolik madde miktarları arasındaki fark göz ardı edilebilir boyuttadır. Yüksek sıcaklık ve uzun süre ısıya maruz kalma, gıdalarda besin kalitesinin bozulma oranını etkileyen faktörlerdir. Sabit kuruma hızı periyodunun süresi uzadıkça, gıda maddesinde besin kaybı da artmaktadır (Chou ve Chua, 2001). Tepsili ve vakum kurutmayla elde edilen mühliye tozlarının toplam fenolik madde içeriklerinin yüksek olmasının, kurutma sürelerinin kısa olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Farklı metotlarla kurutulan mühliye tozlarına ait DPPH antioksidan aktivite analiz sonuçları Tablo 4'te gösterilmektedir. Serbest ekstraktlarda fenolik madde içeriklerine benzer şekilde, en yüksek antioksidan aktivite (% 68,24) etüvde kurutulmuş mühliye örneklerinde, en düşük antioksidan aktivite ise (% 55,06) mikrodalgayla kurutulan örneklerde tespit edilmiştir. Yüksek serbest fenolik madde içeriğine sahip örneklerin yüksek antioksidan aktiviteye, düşük içeriklere sahip olanların ise düşük aktiviteye sahip olması beklenen bir sonuçtur.

Tablo 4. Mühliye tozlarının antioksidan aktiviteleri

Örnek	Serbest (% İnhibisyon)	Bağlı (% İnhibisyon)
Tepsili	60,40 ± 0,25b	74,62 ± 0,40a
Etüv	68,24 ± 0,93a	67,26 ± 0,67b
Mikrodalga	55,06 ± 0,12c	68,02 ± 0,13b
Vakum	59,70 ± 0,12b	72,26 ± 1,07a

Tepsili ve vakumlu kurutmayla elde edilen mühliye tozlarının bağlı ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri etüv ve mikrodalgayla kurutulanlardan istatistiksel olarak önemli derecede yüksek bulunmuştur ($p<0,05$). Mikrodalgayla kurutulan mühliye örneklerinin bağlı fenolik madde içeriği yüksek iken, bağlı ekstraktın antioksidan aktivitesi düşük bulunmuştur. Aksine vakum kurutmayla elde edilen mühliye tozunun bağlı fenolik madde içeriği düşük iken, bağlı ekstraktın antioksidan aktivitesi daha yüksektir. Li ve ark. (2020) fenolik içerik ve antioksidan kapasite arasında pozitif bir korelasyon olduğunu, fakat farklı fenoliklerin antioksidan aktiviteye farklı şekilde katkıda bulunabileceğini bildirmişlerdir. Mikrodalga ve vakumlu kurutmayla elde edilen mühliye tozlarının bağlı ekstraktlarının fenolik madde ve antioksidan aktiviteleri arasındaki ters ilişkinin, örneklerin kurutma prosesi sırasında fenolik madde kompozisyonundaki değişimlerle alakalı olabileceği düşünülmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen veriler doğrultusunda, tepsili ve vakumlu kurutmayla elde edilen mühliye tozlarının fiziksel ve fitokimyasal açıdan üstün özelliklere sahip gıda ingrediyentleri olabileceği söylenebilir. Mühliye tozunun bir katkı ya da ikame maddesi olarak kullanımı ile ucuz ve fonksiyonel nitelikte yeni gıda formülasyonlarının geliştirilebileceği önerilmektedir.

Kaynaklar

- AACC (1990). Approved Methods of American Association of Cereal Chemists (AACC) International. 11th ed. St. Paul, MN, USA.
- Adetuyi, F.O. and Dada, I.B.O. (2014). Nutritional, Phytoconstituent and Antioxidant Potential of Mucilage Extract of Okra (Abelmoschus esculentus), Water Leaf (Talinum triangulare) and Jews Mallow (Corchorus olitorius). International Food Research Journal, 21(6), pp. 2345.

- Aydın, E. (2014). Balkabağı (Cucurbita moschata) Unu Katkısının Bisküvinin Antioksidan Aktivite ve Besinsel Kalitesine Etkileri. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Beta, T., Nam, S., Dexter, J.E. and Sapirstein, H.D. (2005). Phenolic Content and Antioxidant Activity of Pearled Wheat and Roller-Milled Fractions. Cereal Chemistry, 82(4), pp. 390-393.
- Chen, T.S. and Saad, S. (1981). Folic Acid in Egyptian Vegetables: The Effect of Drying Method and Storage on the Folacin Content of Mulukhiyah (Corchorus olitorius). Ecology of Food and Nutrition, 10(4), pp. 249-255.
- Chou, S.K. and Chua, K.J. (2001). New Hybrid Drying Technologies for Heat Sensitive Foodstuffs. Trends in Food Science & Technology, 12(10), pp. 359-369.
- Choudhary, S.B., Sharma, H.K., Karmakar, P.G., Kumar, A., Saha, A.R., Hazra, P. and Mahapatra, B.S. (2013). Nutritional Profile of Cultivated and Wild Jute (Corchorus) Species. Australian Journal of Crop Science, 7(13), pp. 1973.
- Çakmak, G. and Yıldız, C. (2009). Design of a New Solar Dryer System with Swirling Flow for Drying Seeded Grape. International Communications in Heat and Mass Transfer, 36(9), pp. 984-990.
- De Pilli, T., Giuliani, R., Derossi, A. and Severini, C. (2014). Development of Maillard Reaction in Pasta Dried by Microwaves. Italian Journal of Food Science, 26(2), pp. 183.
- Djenidi, H., Khennouf, S. and Bouaziz, A. (2020). Antioxidant Activity and Phenolic Content of Commonly Consumed Fruits and Vegetables in Algeria. Progress in Nutrition, 22(1), pp. 224-235.
- Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O. ve Gürbüz, F. (1987). Araştırma ve deneme metotları, No:295. Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- El-Qudah, J.M., Qin, J. and Tang, G. (2011). Mallow Carotenoids Determined by High-Performance Liquid Chromatography. Journal of Applied Sciences, 11, pp. 3797-3801.
- Erbay, B. ve Küçüköner, E. (2008). Gıda Endüstrisinde Kullanılan Farklı Kurutma Sistemleri. In: Türkiye 10. Gıda Kongresi. Erzurum, pp. 1045-1048.
- Francis, F.J. (1998). Food analysis, colour analysis. ed: Nielsen S.S. Maryland, Gaithersnurg, USA: An Aspen Publishers, pp. 599-612.
- Gyamfi, M.A., Yonamine, M. and Aniya, Y. (1999). Free-Radical Scavenging Action of Medicinal Herbs From Ghana: Thonningia sanguinea on Experimentally-Induced Liver Injuries. Vascular Pharmacology, 32(6), pp. 661-667.
- Islam, M.M. (2013). Biochemistry, Medicinal and Food Values of Jute (Corchorus capsularis L. and C. olitorius L.) Leaf: A review. International Journal of Enhanced Research In Science Technology & Engineering, 2(11), pp. 135-44.
- Jacomino, A.P., Mendonça, K. and Kluge, R.A. (2003). Armazenamento Refrigerado de Limões' Siciliano'tratados Com Etileno. Revista Brasileira de Fruticultura, 25(1), pp. 45-48.
- Kamiloglu, S., Toydemir, G., Boyacioglu, D., Beekwilder, J., Hall, R.D. and Capanoglu, E. (2016). A Review on the Effect of Drying on Antioxidant Potential of Fruits and Vegetables. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 56(1), pp. 110-129.

- Lee, H.B., Oh, M.J., Do, M.H., Kim, Y.S. and Park, H.Y. (2020). Molokhia Leaf Extract Prevents Gut Inflammation and Obesity. Journal of Ethnopharmacology, 257, pp. 112866.
- Li, M., Chen, X., Deng, J., Ouyang, D., Wang, D., Liang, Y., Chen, Y. and Sun, Y. (2020). Effect of Thermal Processing on Free and Bound Phenolic Compounds and Antioxidant Activities of Hawthorn. Food Chemistry, 332, 127429.
- Loumerem, M. and Alercia, A. (2016). Descriptors for Jute (Corchorus olitorius L.). Genetic Resources and Crop Evolution, 63(7), pp. 1103-1111.
- Mahmoud, A.S., Thao, N. and Mario, A. (2016). Corchorus olitorius Linn: A Rich Source of Ω3-Fatty Acids. Pharmaceutica Analytica Acta, 7(6), pp. 486.
- Misha, S., Mat, S., Ruslan, M.H., Sopian, K. and Salleh, E. (2013). Review on the Application of a Tray Dryer System for Agricultural Products. World Applied Sciences Journal, 22(3), pp. 424-433.
- Oboh, G., Raddatz, H. and Henle, T. (2009). Characterization of the Antioxidant Properties of Hydrophilic and Lipophilic Extracts of Jute (Corchorus olitorius) Leaf. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 60(2), pp. 124-134.
- Oboh, G., Ademiluyi, A.O., Akinyemi, A.J., Henle, T., Saliu, J.A. and Schwarzenbolz, U. (2012). Inhibitory Effect of Polyphenol-Rich Extracts of Jute Leaf (Corchorus olitorius) on Key Enzyme Linked to Type 2 Diabetes (α-Amylase and α-Glucosidase) and Hypertension (Angiotensin I Converting) in Vitro. Journal of Functional Foods, 4(2), pp. 450-458.
- Tareq, M.Z., Bashar, K.K., Amin, M.R., Sarker, M.D.H., Moniruzzaman, M., Sarker, M.S.A. and Islam, M.S. (2019). Nutritional Composition of Some Jute Genotypes as Vegetables. International Journal of Vegetable Science, 26(5), pp. 506-515.
- Wray, D. and Ramaswamy, H.S. (2015). Novel Concepts in Microwave Drying of Foods. Drying Technology, 33(7), pp. 769-783.
- Yakoub, A.R.B., Abdehedi, O., Jridi, M., Elfalleh, W., Nasri, M. and Ferchichi, A. (2018). Flavonoids, Phenols, Antioxidant, and Antimicrobial Activities in Various Extracts from Tossa Jute Leave (Corchorus olitorus L.). Industrial Crops and Products, 118, pp. 206-213.
- Yancey J.W.S. and Kropf D.H. (2008). Instrumental Reflectance Values of Fresh Pork are Dependant on Aperture Size. Meat Science, 79(4), pp. 734-739.
- Yongsawatdigul, J. and Gunasekaran, S. (1996). Microwave-Vacuum Drying of Cranberries: Part II. Quality Evaluation. Journal of Food Processing and Preservation, 20(2), pp. 145-156.

Farklı Kurutma Yöntemlerinin ve Ön İşlemin Kuşkonmaz (Asparagus Officinalis) Dilimlerinin Renk Değerleri Üzerindeki Etkisinin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Cem BALTACIOĞLU
Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde
cembaltacioglu@ohu.edu.tr

Özet: Kuşkonmazın (Asparagus officinalis) sağlık üzerine olumlu etkileri olduğu bilinen bir sebze olmakla beraber taze tüketimi sınırlı zaman diliminde gerçekleşmektedir. Kuşkonmazın üretildiği zaman dışında da fiziksel özelliklerini koruyarak tüketimi için veya ara ürün olarak diğer gıda maddelerinin üretiminde kullanımı için kurutma yöntemi farklı ekipmanlar ile denenmiş ve buna ilaveten ozmotik dehidrasyon ön işlemi yapılmıştır. Kurutulan kuşkonmaz dilimlerine ait en yüksek L* değeri sıcak hava kurutmada 80,95, mikrodalga kurutmada ise 34,38 olarak belirlenmiştir. Kararma indeksi değeri ise sırasıyla sıcak hava ve mikrodalgada 1,91 ve 337,64 olarak belirlenmiştir. Daha kısa zamanda kurutmak amacıyla kullanılan mikrodalga yönteminde sıcak hava kurutmaya göre daha koyu renkli ürünler elde edilmiştir. İstenilen renk değerine sahip kurutulmuş kuşkonmaz elde edebilmek için uygun modeller geliştirilmiştir. Ön işlem uygulamasının ve kurutmada seçilen işlem parametrelerinin renk değerleri üzerine istatistiksel olarak etkili olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Renk, Kuşkonmaz, Mikrodalga, Sıcak hava kurutma, Optimizasyon.

1. Giriş

Kuşkonmaz bitkisinin besin içeriği konusunda ve sağlık yönünden olumlu olarak katkısıyla ilgili bilinçlenmiş olan halkımızın bu sebzeye ilgisi son yıllarda artış göstermektedir. Çiğ kuşkonmaz bitkisinin sürgün kısmının 100 g'ında yer alan besin içeriği kalori 13-16, protein (g) 2,2, karbonhidrat (g) 3,6, kolesterol 0, yağ (g) 0,2, lif (g) 0,7, fosfor (mg) 50, kalsiyum (mg) 21, demir (mg) 0,6, sodyum (mg) 1, potasyum (mg) 110, B1 vitamini (mg) 0,16, B2 vitamini (mg) 0,15, B3 vitamini (mg) 1,4, C vitamini (mg) 26, E vitamini (mg) 0,56 olarak belirtilmiştir (Eren, 2014). Çok yıllık bir bitki olan kuşkonmaz, besin içeriği yönünden en iyi dengelenmiş sebzelerden biridir. Temel mineraller, vitaminler, amino asitler ve besinsel lif bakımından iyi bir kaynaktır. Asparagus officinalis L. kültüre alınmış olan tek kuşkonmaz türüdür, ancak diğer doğal yetişen türler tüketilebilir ve yüzyıllardır geleneksel yemeklerde kullanılmaktadır. Flavanoidler, lignanlar ve stereoid saponinler gibi biyoaktif bileşenler kuşkonmaz sürgünlerinde tespit edilmiştir. Ayrıca; farmakolojik çalışmalar anti-enflamatuvar, antimutajenik ve antifungal aktiviteleri olduğunu göstermektedir (Slatnar vd. 2018).

Meyve ve sebzelerin kurutulması, çok eski çağlardan beri uygulanan muhafaza yöntemlerinden biridir. Kurutma işleminde amaç; ortamın su aktivitesini (a_w) azaltarak, ürünü mikrobiyolojik, enzimatik ve kimyasal yönden dayanıklı hale getirmektir (Karabacak vd., 2015). Kurutma; hava ile ürün arasında eş zamanlı gerçekleşen ısı ve kütle transferi işlemidir (Kaya ve ark. 2015). Kurutma sırasında meyve ve sebzelerin bünyesindeki %80-95 oranındaki su %10-20 seviyelerine düşürülerek ürünlerin uzun süre dayanması sağlanmaktadır. Ancak bu sırada tat,

görünüş, renk, besin değeri ve rehidrasyon yeteneği mümkün olduğunca korunmalıdır (Ayan, 2010). Birçok gıda muhafaza yöntemi arasında kurutmanın önemi ve ayrıcalıkları değişik açılardan değerlendirilebilir. Gıdada bulunan su, onun bozulmasına olanak vermeyecek bir düzeye kadar azaltıldığı için, kurutma etkili bir muhafaza yöntemidir. Kurutulmuş gıdalar, besin öğeleri açısından yoğunlaştırılmış bir nitelik kazanır. Kurutulmuş gıda üretiminde, daha az işçilik ve daha az ekipman gerektiği gibi, bunların depolanması ve taşınmasında da daha az masraf gerekmektedir (Ayan, 2010). Kurutma yöntemleri arasında gıdalarda uygulanan en bilinen yöntem konvansiyonel kurutmadır. Bununla birlikte konvansiyonel kurutma yönteminin, uzun kurutma süresi, yüksek sıcaklık uygulaması ve yüksek hızdaki hava akımı gereksinimi gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır (Figiel, 2010). Ülkemizde, birçok meyve ve sebzenin kurutulmasında güneşte doğal yolla kurutma halen uygulanmaktadır. Ancak, açıkta kurutulan ürünlerde kirlilik ve hijyen gibi sorunların yanında, her mevsim uygulanamama gibi dezavantajlar da vardır. Bu nedenle ısıtılmış hava ile çalışan kurutucular güneşte kurutmaya alternatif hale gelmiştir (Tuğrul ve ark. 2001). Bu yöntemlerin yanı sıra meyve ve sebzelerin kurutulmasında mikrodalga kurutma da uygulanabilmektedir. Bu işlemin birçok avantajı bulunmakta olup, mikrodalga kurutmada yüksek frekanslı dalgalar kurutulan materyalin içinden hızla geçerken absorblanarak ısı enerjisine dönüşmekte ve materyal içindeki suyu buharlaştırmaktadır. Mikrodalga kullanarak kurutulan gıda maddesinin iç sıcaklığı yüzey sıcaklığından daha yüksek olup, konvansiyonel kurutmaya göre daha dinamik bir nem transferi gerçekleşmektedir (Yoğurtçu, 2014). Geleneksel kurutma işlemlerinde, ürünün kurutulması için gerekli ısı enerjisi ürüne konveksiyon, kondüksiyon ve radyasyon olmak üzere üç farklı şekilde aktarılabilmektedir. Bu üç aktarım şeklinde kuruma süresi, ortam sıcaklığıyla ürün sıcaklığı arasındaki farkın büyüklüğünden ve ürün yüzeyinden içeriye doğru gerçekleşen ısı iletim yeteneğinden etkilenir. Mikrodalga kurutma sisteminde ise ürün içindeki su molekülleri titreyerek sürtünme sonucu ısıyı oluşturması nedeniyle, tüm ürün ısıtılmaktadır (Karaaslan, 2008).

Renk, ışığın spektral dağılımı sonucu oluşan görsel bir özelliktir. Pigment olarak adlandırılan ve çeşitli kimyasal yapılarda olan maddeler doğal gıdaların renk kaynağıdır. Meyve, sebze ve çiçeklerin çekicilikleri sahip oldukları bu pigmentlerle ilişkilidir. Gıdaların tüketici tarafından seçiminde ilk izlenim görsel özelliklerle edinilir. Görsel özelliklerin en etkilisi renktir ve gıdanın tercih edilmesi veya reddedilmesinde önemlidir. Ayrıca gıdaların karakteristik tadının algılanmasında renk ile lezzet arasında pozitif yönde bir ilişki olduğu birçok araştırma ile doğrulanmıştır. Bu sebeple renk ölçümleri gıda bilimcileri ve gıda endüstrisi için önemli ilgi alanlarındandır (Altuğ 2009; Arıcı vd 2016; Türkyılmaz ve Özkan 2014). Duyusal açıdan renk lezzet üzerinde bir beklenti oluşturmaktadır (Anonim, 2017; Kırca, 2004).

Son zamanlarda daha kaliteli gıda ürünlerine olan talebin artması ozmotik dehidrasyona duyulan ilginin de artmasına neden olmuştur. Bu yöntemle üretilen ürünlerin kalitelerinin iyileşmesinde kurutma sırasında termal stres olmadan suyun uzaklaştırılmasının yanı sıra ürün içerisine difüzlenen ozmotik çözeltinin etkisi de büyüktür. Ozmotik çözeltinin doğru olarak seçilmesi ve üründen uzaklaştırılan su ile ürüne geçen çözünür kuru madde oranının dengeli olması, meyve ürünlerinde doğal lezzetin gelişmesini ve rengin korunmasını mümkün kılmaktadır (Torreggiani ve Bertolo, 2001).

Yanıt yüzey yöntemi; birçok değişken etkisi ile olması istenen performans karakteristiğinin analiz edilmesinde, modellenmesinde kullanılan matematiksel ve istatiksel yöntemlerin birleşimi olarak tanımlanmaktadır (Montgomery, 2009). 1970'li yıllarda gıda sektöründe Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methology) kullanılmaya başlanmış, kullanılan bu yöntemde endüstriyel alanlarda kullanımı fazlaca yayılmış farklı girdi değişkenleri prosesin ya da ürünün performans ölçülerini veya kalite özelliklerini etkilemektedir. Performans ölçüleri veya kalite özellikleri "yanıt" olarak adlandırılıp girdi değişkenleri ise "bağımsız değişkenler" olarak isimlendirilmektedir (Gürel, 2018). Yanıt yüzey yöntemi, bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimi belirleyerek, sistemi matematiksel olarak modelleyerek, deneme sayısını azaltıp zaman ve maliyet tasarrufu sağlayarak fayda sağlamaktadır (Baş ve Boyacı, 2007).

Yapılan bu çalışmada ön işlem uygulanan kuşkonmaz dilimlerinin farklı kurutma yöntemleri ile kurutulması ve yer elması dilimlerinde renk değerleri üzerinde yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyon yapılmıştır. Kurutma parametrelerinin kuşkonmaz renk değerleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Örnek Hazırlama

Taze kuşkonmazlar yerel üreticiden temin edilmiş +4°C'de (Arçelik, Türkiye) depolanmıştır. Yumrular uygun bıçak ve laboratuvar tipi doğrayıcı ile kabukları soyulup ve 1, 2, ve 3 mm kalınlığında dilimlenmiştir (Sinbo, Türkiye). Bütün dilim kalınlıklarında dilimler 30 x 40 mm boyutlarında kesilmiştir.

2.2. Ön İşlem Uygulaması : Ozmotik Dehidrasyon

Dilimlenen kuşkonmaz ön işlem uygulamasında %0, %20 ve %40 oranında 20°C'deki $CaCl_2$ çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir (örnek ağırlık/ çözelti ağırlık, 1/10). Ön işlem ardından çözeltiden çıkarılıp kurulanan kuşkonmazda kurutma işlemine geçilmiştir.

2.3. Kurutma İşlemi

Ön işlem uygulanan kuşkonmaz dilimlerinden Sıcak hava kurutma fırınında kurutmada 70°C, 80°C ve 90°C'de kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir (Nüve, Türkiye). Mikrodalga fırında kurutma işlemi 100W, 200W ve 300W güç değerleri seçilmiştir (Samsung, Malezya). Kurutma işlemlerinde 25±2 gr aralığında kuşkonmaz dilimleri yerleştirilmiştir. Kurutma işlemleri %10 nem değerinin altına düşüne kadar devam ettirilmiştir. Sıcak hava ve mikrodalga fırında yapılan kurutma işlemine ait deney tasarımları Tablo 1 ve 2'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Sıcak hava fırın kurutma deneme tasarımı

Sıcaklık (ºC)	Kalınlık (mm)	Konsantrasyon (%)
80	2	20
80	3	0
80	1	0
70	3	20
90	3	20
70	2	0
90	1	20
90	2	40
80	2	20
70	1	20
80	3	40
90	2	0
80	1	40
80	2	20
70	2	40

Tablo 2. Mikrodalga fırın kurutma deneme tasarımı

Güç (W)	Kalınlık (mm)	Konsantrasyon (%)
300	3	20
100	2	40
300	1	20
100	3	20
300	2	0
200	1	40
200	3	0
300	2	40

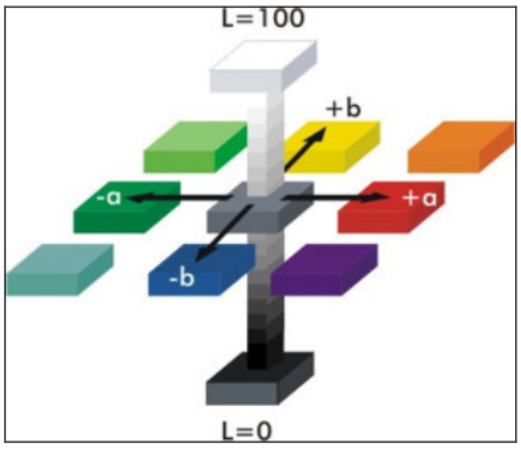
Tablo 2 (devam). Mikrodalga fırın kurutma deneme tasarımı		
100	2	0
200	1	0
200	2	20
200	2	20
200	2	20
200	3	40
100	1	20

2.4. Renk Ölçümü

Renk ölçümleri CIE (L*, a*, b*) renk sistemi ileifade edilmiştir (Konica Minolta CR 400, Japonya). Renk ölçümü oda şartlarında beş paralel ve her örnek için üç bölgede yapılarak ve bu değerlerin ortalaması o örneğin rengini ifade etmiştir (Elgün ve ark., 2002). Elde edilen renk değerleri ile kararma indeksi (BI) aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

$$BI = \frac{100(x - 0.31)}{0.17} \tag{2.1}$$

$$x = \frac{a_t^* + 1.75L_t^*}{5.645L_t^* + a_0^* - 3.012b_t^*} \tag{2.2}$$



Şekil 1. L*, a*, b* renk düzlemi (Özcan, 2008)

2.5. Yanıt Yüzey Yöntemi

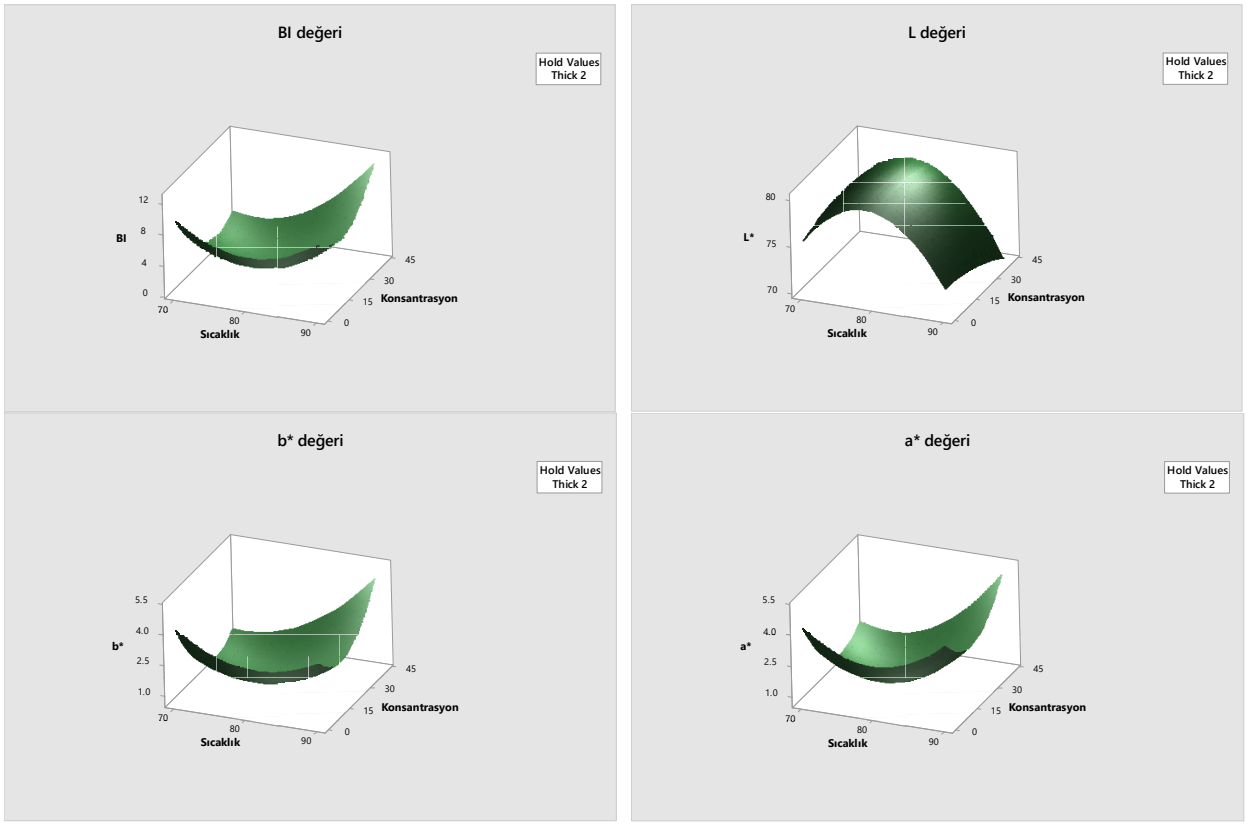
Sıcak hava fırınında kurutmada fırın sıcaklığı, dilim kalınlığı ve ön işlem konsantrasyonu değişken parametre olarak kabul edilmiştir. Mikrodalga kurutma işleminde mikrodalga gücü, dilim kalınlığı ve ön işlem konsantrasyonu değişken

parametre olarak kabul edilmiştir. Box-Behnken dizayn değişkenler üzerinden uygulanmış ve kurutma sonunda ölçülen renk değerleri üzerinde işlem parametrelerinin etki ikinci derece polinomiyal regresyon modeli üzerinden değerlendirilmiştir. Aşağıda verilen denklem ile lineer, kuadratik ve interaksiyonlar değerlendirilmiştir (Minitab 16, ABD).

$$Z = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=i+1}^{3} \beta_{ij} X_i X_j$$

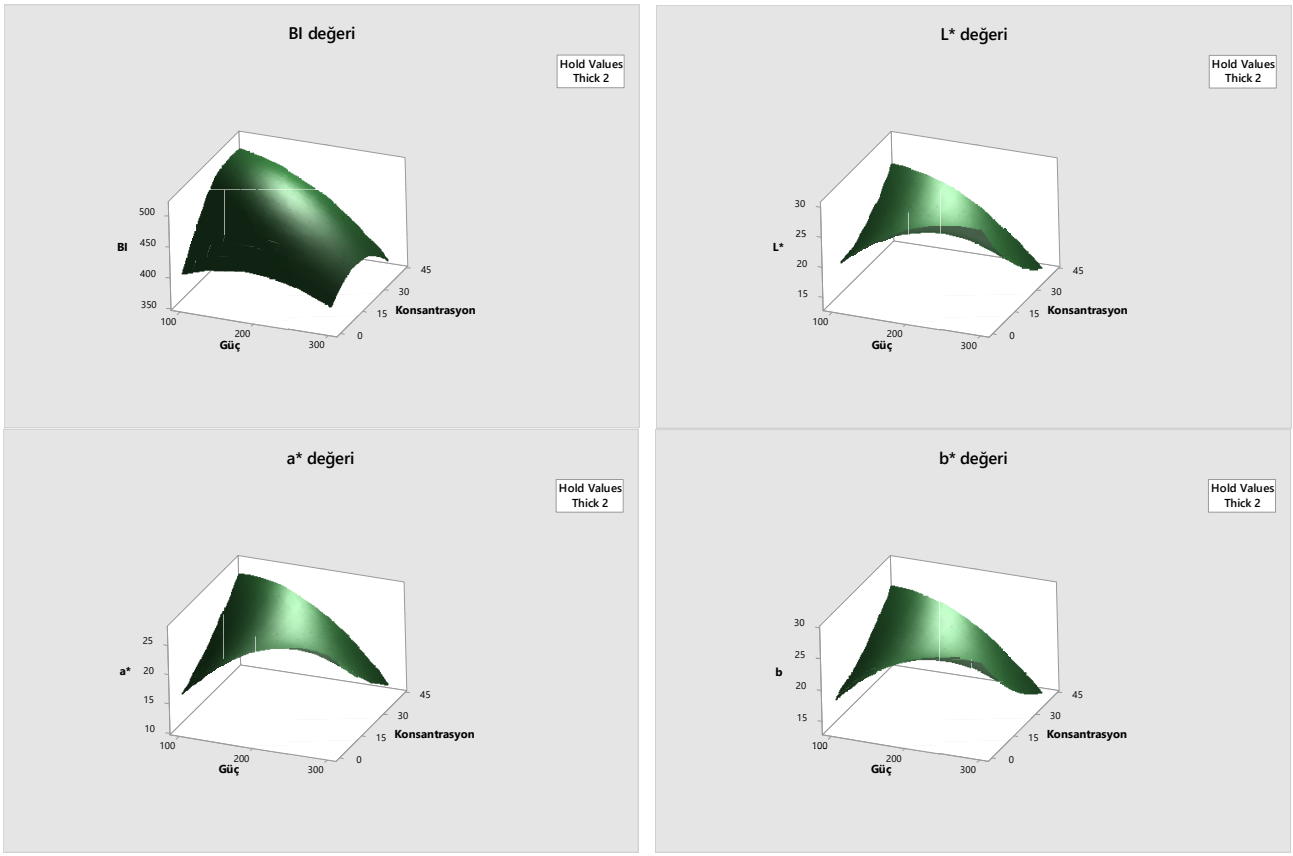
3. Bulgular

Sıcak hava fırınında kurutulmuş kuşkonmazna ait L*, a*, b* ve BI değerlerininin işlem parametrelerine göre değişimi ve yanıt yüzey eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. Çiğ örneklere ait L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 74,1, -1,1 ve 7,8 olarak belirlenmiştir. Sıcaklıkla artan L* değeri değeri 80°C'den sonra azalma gözlenmiştir. L* değerine ait elde edilen model Tablo 3'te verilmiştir. Edilen modelin R^2 değeri %95,6, p değeri ise 0,007 olarak hesaplanmıştır. Konsantrasyon artışı ile L*değerinde azalma tespit edilmiştir. L* değeri üzerinde istatistiksel açıdan sadece sıcaklık ve sıcaklığın karesi interaksiyon parametresinin etkili olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). a* değeri incelendiğinde 80°C sıcaklık değerine kadar azalma sonrasında artma gözlenmiştir. a* değeri üzerinde doğrusal olarak sıcaklık ve konsantrasyonun, karesel düzlemde sıcaklığın karesi ve ikili interaksiyonda sıcaklık konsantrasyon ikilisinin istatistiksel açıdan etkili görülürken ($p<0,05$), işlem parametrelerine karşı elde edilen model Tablo 3'te verilmiştir. Modele ait R^2 değeri %96,58 ve p değeri 0,004 olarak hesaplanmıştır. Konsantrasyon ile a* değeri değişimi önce azalma sonra artma şeklinde görülmüştür. b* değeri incelendiğinde ise sıcaklık, kalınlık ve ön işlem konsantrasyonun doğrusal düzlemde b* değeri üzerine etkili olduğu, karesel düzlemde bütün parametrelerin karesinin ve ikili interaksiyonda bütün parametrelerin birbirleri ile çarpımının etki olduğu gözlenmiştir ($p<0,05$). Elde edilen modele ait R^2 %99,42 ve p değeri değeri 0,000 olarak tespit edilmiştir. b* değerine ait regresyon katsayıları ve elde edilen model Tablo 3'te verilmiştir. Sıcaklık ve ön işlem konsantrasyonun b* değeri üzerindeki etkisi a* değerine benzer nitelikte olmuştur. BI değeri incelendiğinde ise sıcaklık, dilim kalınlığı ve ön işlem konsantrasyonunun etkili olduğu ve işlem parametrelerinin kareleri ve ikili interaksiyonlarda birbirileri ile çarpımlarının da istatistiksel olarak etkili bulunmuştur ($p<0,05$). Elde edilen modele ait R^2 değeri %99,11 ve p değeri 0,000 olarak hesaplanmıştır. BI değeri sıcaklık ile önce azalma sonra artma gözlenmiştir. BI değerine ait regresyon katsayıları Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 2. Sıcak hava fırınında kurutma işlem parametrelerinin renk ve BI değeri üzerine yanıt yüzeyleri

Sıcak hava kurutma fırınında yapılan ölçümlerde L* değerine ait en yüksek değer olan 80,95 değeri 80°C sıcaklık, 3mm dilim kalınlığı ve %0 ön işlem konsantrasyonunda elde edilirken en düşük değer olan 71,15 değeri 90°C sıcaklık, 3mm dilim kalınlığı ve %20 ön işlem konsantrasyonunda tespit edilmiştir. a* değeri incelendiğinde en yüksek değer 5,28 olarak 90°C sıcaklık, 2mm dilim kalınlığı ve %40 ön işlem konsantrasyonunda, en düşük değer olan 0,89 80°C sıcaklık, 2mm dilim kalınlığı ve %20 ön işlem konsantrasyonunda kaydedilmiştir. b* değerinde ise en yüksek ölçüm 3,92 olarak 80°C sıcaklık, 1mm dilim kalınlığı ve %0 ön işlem konsantrasyonunda, en düşük değer ise 0,89 ile 80°C sıcaklık, 2mm dilim kalınlığı ve %20 ön işlem konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Kararma değeri olan BI değerinde ise en yüksek değer 12,95 ile 90°C sıcaklık, 2mm dilim kalınlığı ve %40 ön işlem konsantrasyonunda, en düşük değer ise 1,91 değeri ile 80°C sıcaklık, 2mm dilim kalınlığı ve %20 ön işlem konsantrasyonunda hesaplanmıştır.



Şekil 3. Mikrodalga fırınında kurutmada işlem parametrelerinin renk ve BI değeri üzerine yanıt yüzeyleri

Meyveler üzerine yapılan bir çalışmada sıcak hava ile yapılan kurutmanın renk değerleri üzerine etkili olduğunu ifade edilmiştir. Kurutulmamış örnekler ile kurutulduktan sonra meyvelerin renklerindeki farklılığın istatistiki açıdan önemli olduğunu ifade etmişlerdir (Polatcı ve Taşova, 2017; Yu vd., 2015). Konvansiyonel yöntemle kurutulmuş olan kuşkonmazlarda L* değeri üzerinde kıyaslama yapılırsa artış gözlenmiştir. Seçilen sıcaklık aralığında yapılan çalışma ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Jokic vd., 2009). Sıcak hava kurutmada elde edilen L* değerlerinin mikrodalgaya kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Buda mikrodalgada seçilen güç değerlerinin kurutulmuş kuşkonmazlarda daha açık renkte olmasını sağlamışlardır. Seçilen sıcaklık ve güç parametrelerinde a* ve b* değerleri karşılaştırılacak olursa sıcak hava fırınında daha düşük daha a* ve b* değerleri elde edilmiştir.

Mikrodalga fırında kurutulan kuşkonmazna ait L*, a*, b* ve BI değerlerinin işlem parametreleri ile değişimine ait yanıt yüzeyler Şekil 3'te verilmiştir. Regresyon katsayıları elde edilen modeller Tablo 4'te verilmiştir. L* değeri mikrodalgada uygulanan güç ile artış göstermiştir, ön işlem konsantrasyonunun artışı ile L* değeri azalma göstermiştir. L* değeri işlem parametrelerinden doğrusal parametrelerden sadece konsantrasyon, karesel parametrelerin ve interaksiyon parametrelerin tamamının etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). L* değerine ait modelin R^2 değeri %96,45, p değeri 0,004 olarak hesaplanmıştır. a* değeri üzerinde güç ve dilim kalınlığının yanı sıra karesel parametrelerin ve interaksiyon parametrelerin tamamının etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). a* değeri üzerine yapılan hesaplamada elde edilen modele ait R^2 değeri %98,70 ve p değeri ise 0,000 olarak hesaplanmıştır.

Mikrodalga gücünün a* değeri üzerinde etkili olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Konsantrasyon ile azalan a* değeri elde edilirken uygulanan mikrodalga gücünün artışı ile a* değerinde artış gözlenmiştir. b* değeri için yapılan modele ait R^2 değeri %98,70 ve p değeri 0,000 olarak hesaplanmıştır. Mikrodalga gücünün ve konsantrasyonun yanı sıra karesel parametrelerin ve interaksiyon parametrelerin tamamının etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). b* değeri Mikrodalga gücü ile artış, konsantrasyon ile azalma görülmüştür. BI değeri incelendiğinde ise R^2 değeri %88,35 ve p değeri ise 0,05 olarak hesaplanmıştır. Mikrodalga gücünün ve kalınlığın karesi parametresinin BI değeri üzerinde etkili olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Mikrodalga gücünün artışı ve konsantrasyon çözeltisindeki derişim artışı ile BI değerinde önce artma sonra azalma gözlenmiştir. Mikrodalga kurutma yapılan kuşkonmaz üzerine yapılan bir çalışmada örnek ağırlığı başına düşen mikrodalga gücünün arttırılması ile L* değerinde artış gözlenmiştir (Liu vd., 2016). Kararma değeri olarak nitelendirilen BI değerleri ise mikrodalga fırında yapılan kurutmada seçilen kurutma koşulları ölçüsünde kıyaslanacak olursa çok daha düşük değerler elde edilmiştir. İstenilen renk değeri ve kararma değerine sahip ürün elde etmek amacıyla kullanılan modelden faydalanılabilir. Kurutulmuş kuşkonmazların ara ürün olarak kullanılma imkanının olması renk değerlerinin önemini ortaya koymaktadır. Kurutulmuş kuşkonmazdan üretilme imkanı olan son ürünlerin renk değeri istenilen ölçüde ayarlanma imkanı bulunmaktadır. Buna ilaveten ön işlemin etkisi de bu çalışmada ortaya konmaktadır.

Tablo 3. Sıcak hava kurutma fırınında kuşkonmaz dilimlerinin kurutulmasında kullanılan yanıtların tahmininde kullanılan regresyon katsayıları

L*	-270,1 + 8,90 Sıcaklık – 1,35 Kalınlık + 0,441 Konsantrasyon – 0,05668 SıcaklıkxSıcaklık + 0,077 KalınlıkxKalınlık - 0,00148 KonsantrasyonxKonsantrasyon + 0,0194 SıcaklıkxKalınlık – 0,00438 SıcaklıkxKonsantasyon – 0,0273 KalınlıkxKonsantrasyon
a*	89,3 - 2.217 Sıcaklık + 2,15 Kalınlık – 0,5046 Konsantrasyon + 0,01458 SıcaklıkxSıcaklık + 0,421 KalınlıkxKalınlık + 0,003902 KonsantrasyonxKonsantrasyon - 0.0523 SıcaklıkxKalınlık + 0.00391 SıcaklıkxKonsantasyon + 0.0075 KalınlıkxKonsantrasyon
b*	66,40 – 1,608 Sıcaklık + 1,879 Kalınlık – 0,5613 Konsantrasyon + 0,010737 SıcaklıkxSıcaklık + 0,8738 KalınlıkxKalınlık + 0,003978 KonsantrasyonxKonsantrasyon – 0,06825 SıcaklıkxKalınlık + 0,005150 SıcaklıkxKonsantasyon – 0,01275 KalınlıkxKonsantrasyon
BI	202,5 – 5,019 Sıcaklık + 5,6alınlık – 1,306 Konsantrasyon + 0,03309 SıcaklıkxSıcaklık + 1,376 KalınlıkxKalınlık + 0,008902 KonsantrasyonxKonsantrasyon – 0,1460 SıcaklıkxKalınlık + 0,01161 SıcaklıkxKonsantasyon – 0,0068 KalınlıkxKonsantrasyon

Mikrodalga fırın kullanılarak yapılan kurutmada renk değerlerinden L* değerinde en yüksek değer 29,12 ile 300W güç değerinde, 2mm dilim kalınlığında %0 ön işlem konsantrasyonunda elde edilirken en düşük değer ise 15,21 ile 300W güç değerinde, 2mm dilim kalınlığında %40 ön işlem konsantrasyonunda

kaydedilmiştir. a* değeri incelendiğinde en yüksek değer 200W güç değerinde, 3mm dilim kalınlığında %0 ön işlem konsantrasyonunda, en düşük olan 12,90 ise 300W güç değerinde, 2mm dilim kalınlığında %40 ön işlem konsantrasyonunda kaydedilmiştir. b* değerinde en yüksek değer ise 32,44 200W güç değerinde, 3mm dilim kalınlığında %0 ön işlem konsantrasyonunda ölçülürken en düşük değer ise 17,69 olarak 100W güç değerinde, 2mm dilim kalınlığında %0 ön işlem konsantrasyonunda ölçülmüştür. Kararma değeri olan BI değerinde en yüksek değer 559,39 olarak 200W güç değerinde, 3mm dilim kalınlığında %40 ön işlem konsantrasyonunda hesaplanırken en düşük değer ise 337,64 olarak 300W güç değerinde, 2mm dilim kalınlığında %40 ön işlem konsantrasyonunda hesaplanmıştır.

Tablo 4. Mikrodalga fırınında kuşkonmaz dilimlerinin kurutulmasında kullanılan yanıtların tahmininde kullanılan regresyon katsayıları

L*	-1,81 + 0,2273 Güç – 1,13 Kalınlık + 0,487 Konsantrasyon – 0,000312 GüçxGüç + 2,330 KalınlıkxKalınlık + 0,00557 KonsantrasyonxKonsantrasyon – 0,02583 GüçxKalınlık – 0,002955 GüçxKonsantrasyon - 0.1130 KalınlıkxKonsantrasyon
a*	-4,73 + 0,2696 Güç – 5,21 Kalınlık + 0,662 Konsantrasyon – 0,000396 GüçxGüç + 3,648 KalınlıkxKalınlık + 0,00364 KonsantrasyonxKonsantrasyon – 0,03025 GüçxKalınlık – 0,003219 GüçxKonsantrasyon - 0.1066 KalınlıkxKonsantrasyon
b*	-1,53 + 0,2459 Güç – 3,46 Kalınlık + 0.5867 Konsantrasyon – 0,000348 GüçxGüç + 3,017 KalınlıkxKalınlık + 0,00321 KonsantrasyonxKonsantrasyon – 0,03145 GüçxKalınlık - 0.003116 GüçxKonsantrasyon - 0.0851 KalınlıkxKonsantrasyon
BI	445 + 1.473 Güç – 145,3 Kalınlık + 6,36 Konsantrasyon – 0,00274 GüçxGüç + 43,1 KalınlıkxKalınlık – 0,0962 KonsantrasyonxKonsantrasyon – 0,225 GüçxKalınlık – 0,01634 GüçxKonsantrasyon + 0,932 KalınlıkxKonsantrasyon

4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada kuşkonmazın farklı kurutma yöntemleri ile kurutulmasının ve ozmotik dehidrasyon ön işlemin uygulanmasının kuru kuşkonmazların L*, a*, b* renk değerleri ve bunların yardımıyla çiğ kuşkonmaza ait renk değerleri ile hesaplanan kararma indeksi değerleri incelenmiştir. Kurutma yönteminin ve bu yöntemlerde seçilen işlem parametrelerinin renk değerleri üzerine etkili olduğu elde edilen model ve modele ait regresyon katsayıları belirlenmiştir. Buna ilaveten önişleminde renk değerleri üzerine etkili olduğu görülmektedir. Modele ait yüksek R^2, düşük p değerleri ile elde edilen modellerin uygunluk durumu tespit edilmiştir. Sağlık üzerine pek çok olumlu etkisi olduğu bilinen kuşkonmazın taze olarak tüketilmesinin yanı sıra kurutulduktan sonra da tüketilmesinin ve kurutma koşullarının isteğe göre ayarlanmasının önü açılmıştır.

Kaynaklar

- Altuğ, T. (2009). Gıda katkı maddeleri. Ege Üniversitesi, İzmir. Pp. 169-173.

- Anonim 2017. Gıdalarda kullanılan doğal ve yapay renk maddeleri, http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CF F679 A66406202CCB0B48A2ED314157011. (Son erişim tarihi: Nisan 2017)
- Arıcı, M., Karasu, S., Başlar, M., Toker, Ö.S., Sağdıç, O. and Karaağaçlı, M. (2016). Tulip petal as a novel natural food colorant source: Extraction optimization and stability studies. Industrial Crops and Products, 91, pp. 215-222.
- Ayan, H. (2010). Güneşte ve Yapay Kurutucuda Kurutulmuş Domates (Lycopersitcum esculentum) Üretimi ve Proses Sırasındaki Değişimlerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- Bal, L. M., Kar, A., Santosh, S. and Naik, S. N. (2011). Kinetics of colour change of bamboo shoot slices during microwave drying. International Journal Food Science and Technology, 46, pp. 827–833.
- Baş, D. and Boyacı, İ.H. (2007). Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology. Journal of Food Engineering, 78, pp. 836-845.
- Elgün A, Certel M, Zeki E. ve Kotancılar G. (2002). Tahılürünlerinde analitik kalite kontrolü ve laboratuvar uygulamaklavuzu. Atatürk Üniversitesi Yayın No:867, Erzurum.
- Eren, E. (2014). Kuşkonmaz yetiştiriciliğinde (Asparagus officinalis L.) farklı saksı boyları ve harçların fide kalitesine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- Figiel, A. (2010). Drying Kinetics and Quality of Beet roots Dehydrated by Combination of Convective and Vakuum-Microwave Methods. Journal of Food Engineering, 98, pp. 461-470.
- Gürel, B. (2018.) Yeni Bir Ürün: Tavuk Rulo Üretiminin Yanıt Yüzey Yöntemiyle (RSM) Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Jokić, S., Mujić, İ., Martinov, M., Velić, D., Bilić, M. and Lukinac, J. (2009). Influence of Drying Procedure on Colour and Rehydration Characteristic of Wild Asparagus. Czech Journal of Food Science, 27(3), pp. 171–177.
- Karaaslan, S. (2008). Sebze ve Endüstri Bitkilerinin Mikrodalgayla Kurutulması Üzerine Çalışmalar, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Karabacak, A.Ö., Sinir, G.Ö. ve Suna, S. 2015. Mikrodalga ve Mikrodalga Destekli Kurutmanın Çeşitli Meyve ve Sebzelerin Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi. U.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 29(2), pp. 125-135.
- Kaya, A., Kamer, M.S. ve Şahin, H.E. (2015). Trabzon Hurmasının (Diospyros Kaki L.) Kuruma Davranışlarının Deneysel İncelenmesi. Gıda, 40(1), pp. 15-21.
- Kırca, A. (2004). Siyah havuç antosiyaninlerinin bazı meyve ürünlerinde ısıl stabilitesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Liu, Z., Zhang, M. and Wang, Y. (2016). Drying of restructured chips made fromthe old stalks of Asparagus officinalis: impact of different drying methods. Journal of the Science of Food and Agriculture,96, pp. 2815–2824.
- Montgomery, D.C. (2009). Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, s.208.

- Polatcı, H., ve Taşova, M. (2017). Sıcaklık Kontrollü Mikrodalga Kurutma Yönteminin Alıç (Crataegusspp. L.) Meyvesinin Kuruma Karakteristikleri ve Renk Değerleri Üzerine Etkisi. Türk Tarım. Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(10), pp. 1130-1135.
- Özcan, A. (2008). Kâğıt Yüzey Pürüzlülüğünün L*, a*, b* Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7(14), pp. 53-61.
- Slatnar, A., Mikulic-Petkovsek, M., Stampar, F., Veberic, R., Horvat, J., Jakse, M. and Sircelj, H. (2018). Game of tones: sugars, organic acids, and phenolics in green and purple asparagus (Asparagus officinalis L.) cultivars. Turkish Journal Agriculture and Forestry, 42, pp. 55-66.
- Torreggıanı, D. and Bertolo, G. (2001). High Quality Fruit and Vegetable Products Using Combined Processes (P. FITO, A. CHIRALT, J M. BARAT, WEL Spiess SPIESS, D. BEHSNILILAN Eds.). Osmotic Dehydration and Vacuum Impregnation Applications in Food Industries, CRC Press, p.243.
- Tuğrul, N., Doymaz, İ. ve Pala M. (2001). Dereotunun Kurutma Karakteristiklerinin İncelenmesi. Gıda, 26(6): 403-407.
- Türkyılmaz, M. ve Özkan, M. (2014). Effects of condensed tannins on anthocyanins and colour of authentic pomegranate (Punica granatum L.) juices. Food Chemistry, 164, pp. 324-331.
- Yoğurtçu, H. (2014). Mikrodalga Fırında Limon Kurutma: Kinetiği ve Modellenmesi. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26(1), pp. 27-33.
- Yu, M.H., Zuo, C.C. and Xie, Q.J. (2015). Drying Characteristics and Model of Chinese Hawthorn Using Microwave Coupled with Hot Air. Mathematical Problems in Engineering, ID 480752, pp 15.

Fermente Artık Havuç Tozu İlavesinin Tarhana Fermantasyonunda Mikrobiyal Flora Üzerine Etkisi

Duygu Altıparmak[1], Hasan Tangüler[2]
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Niğde/Türkiye
duygualtprmk@gmail.com

Özet: Türkiye'de geleneksel gıdalar arasında bulunan bitkisel ve hayvansal proteinlerin kombinasyonu olan tarhana, yüksek besleyici özellikte, buğday ürünleri, yoğurt ve diğer bileşenlerin harmanlanarak başlıca laktik asit fermantasyonuyla elde edilen ve kurutularak dayanıklılığı arttırılan bir fermente ürünümüzdür. Ülkemizde, tarhana gelenek, görenek ve beslenme alışkanlıklarına göre üretimi bölgeden bölgeye farklılık gösteren önemli bir gıdadır. Kesin olarak yararlanılan standart bir üretimi olmamakla birlikte üretimde kullanılan hammaddelerin çeşitliliğine bağlı olarak günümüzde dünya genelinde de birbirinden farklı tarhanalar üretilmektedir.

Tarhana üretiminde kullanılan un, protein bakımından zengin değildir ancak tarhana üretiminde temel hammaddelerden yoğurt, önemli bir protein kaynağı olup, tarhana fermantasyonu sırasında buğday unu ile birbirlerini önemli bir şekilde tamamlayabilmektedir. Öte yandan üretimde yararlanılan laktik asit fermantasyonu besin değeri yüksek ve beğenilen lezzette ürün elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Bununla beraber, tarhana üretiminde farklı ikame edici hammaddelerle tarhananın besleyicinin zenginleştirilmesi bakımından önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, geleneksel ürünümüz olan tarhana üretiminde yine geleneksel ürünümüz olan şalgam suyundan arta kalan fermente siyah havuçların değerlendirilerek artık fermente havuç tozunun tarhananın mikrobiyal florası üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla şalgam suyu fermantasyonundan arta kalan fermente siyah havuçlar donuk kurutucuda kurutularak toz haline getirilmiş ve elde edilen siyah havuç tozu, farklı oranlarda (%1, %2, %3 ve %5) tarhana bileşimine ilave edilerek oda sıcaklığında (25°C'de) fermantasyona bırakılmıştır. Fermantasyon boyunca denemelerde laktik asit bakterileri (LAB), koliform bakteri, toplam mezofilik aerobik bakteri (TMAB) ve maya sayımları yapılmıştır. Fermantasyonun başlamasıyla LAB, TMAB ve toplam maya (TM) sayısında günden güne artış gözlenmiş ve maksimum değere ulaşıldıktan sonra azalma görülmüştür. Fermantasyon boyunca denemelerde koliform bakteriye rastlanmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Tarhana, Şalgam suyu, Geleneksel üretim yöntemi, Fermente siyah havuç, Mikrobiyal gelişim

1. Giriş

Dünya nüfusunun beslenmesinde ekonomik açıdan tahıl ürünleri en önemli besin kaynağı durumundadır. Gıda kaynaklarının sınırlı olması bu kaynakların verimli bir şekilde kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir. Fermantasyon, en eski ve ekonomik gıda saklama işlemlerden biri olarak, hammaddelerin etkin bir şekilde kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Dağlıoğlu, 2000). Fermente ürünlerin beslenmemizde yer alması eski zamanlara dayanmakta olup, günümüzde tüketim miktarları önemli düzeye ulaşmıştır (Bingöl, 2005). Bu ürünlerden Tarhana, Türkler yoluyla Orta Asya'dan pek çok bölgeye yayılan ve insanlar tarafından sevilerek tüketilen fermente gıdalarımız arasında yer almaktadır (Gürdaş, 2002).

Türkiye'de yaygın olarak tüketilen tarhana yoğun maya lezzetinde, asidik ve ekşi bir tada sahip geleneksel bir ürünümüz olup, TSE 2282 standardına göre tarhana;

“Buğday unu, buğday kırması, irmik veya bunların karışımı ile yoğurt, biber, tuz, soğan, domates ve tat- koku verici, sağlığa zararsız bitkisel maddelerin (dere otu, nane vb.) karıştırılıp yoğurulduktan ve fermente edildikten sonra kurutulması, öğütülmesi ve elenmesi ile elde edilen bir besin maddesi” olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2004).

Gıda endüstrisinde, üretimi gerçekleştirilen ürünlerin yanı sıra kullanılan hammaddeye ve işleme koşullarına bağlı olarak değerli bileşenlere sahip artık maddelerde karşımıza çıkmaktadır (Gül vd., 2013). Açığa çıkan bu artıklar, genellikle hayvan yemi olarak kullanılmakta olup, aksi durumda çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ortaya çıkan bu sorunun giderilmesi amacıyla artıkların değerlendirilmesiyle fonksiyonel ürünlerin üretimi sağlanarak ve böylece çevre kirliliğine de çözümler aranmaktadır. Yeni endüstriyel ürünlerin üretilmesiyle ekonomik olarak gelir elde edilmesi de amaçlanmaktadır (Yağcı vd., 2006).

Gelişen teknolojinin sağladığı imkanlar doğrultusunda yapılan çalışmalarda, tarhanayı oluşturan hammaddelerin, fermantasyon koşullarının ve kurutma yöntemlerinin değiştirilmesiyle besin öğelerinde artışlar gözlenmiştir. Dolayısıyla tarhananın kalitesi, lezzeti ve besin öğelerinin zenginleştirilmesinde yeni bir metot olarak çeşitli artıkların kullanılması ile ilgili yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça ilgi görmektedir (Erbaş vd., 2005).

Bu çalışmada, fermente bir ürünümüz olan tarhana üretiminde, şalgam suyundan arta kalan fermente siyah havuçların donuk kurutucu yardımıyla kurutulup toz haline getirildikten sonra, tarhanada temel hammadde olan un yerine düşük miktarlarda ikame olarak kullanılmasının fermantasyon sırasında mikrobiyal flora üzerine etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Method

Tarhana üretimi amacıyla buğday unu, yoğurt, soğan, domates salçası, kırmızıbiber, maya, nane ve tuz Niğde’de bulunan marketlerden tedarik edilmiştir. Çalışmada üretilecek olan tarhananın, temelini oluşturan fermente siyah havuçları elde etmek amacıyla şalgam suyu bizzat üretilerek, şalgam suyu artıkları temin edilmiştir. Bu amaçla şalgam turpu, mor havuç ve gerekli diğer hammaddeler Adana’da şalgam suyu üretimi yapan “AYRİS Tarım İnşaat Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti.” tarafından temin edilmiştir.

2.1 Şalgam Suyu Üretimi

Geleneksel yöntemle şalgam suyu üretilmiş olup, ilk aşamada %3 setik, %0,2 maya, %0,2 kaya tuzu ve içilebilir nitelikteki su karıştırılarak yoğurulmuş ve hamur haline getirilmiştir. Hazırlanan karışım 3 gün boyunca fermantasyona (I. Fermantasyon) terk edilmiş, süre sonunda su ile ekstrakte edilmiştir. II. Fermantasyonu gerçekleştirmek üzere ekstrakt ile siyah havuç, tuz, şalgam ve su karıştırılmış ve yeniden fermantasyona bırakılmıştır. Fermantasyon sonunda elde edilen şalgam suyu süzülmüş, geriye kalan artık maddelerden siyah havuçlar çeşitli işlemlerden geçirilerek tarhana üretiminde kullanılmak üzere elde edilmiştir (Tangüler ve Erten, 2012).

2.2. Tarhana Üretimi

Tarhana üretimi Erdem (2008) ve Duran (2017) tarafından bildirilen yöntemde birtakım modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tarhana hamurunun hazırlanmasında; soğan, domates salçası, tuz, pul biber ve nane homojen hale getirildikten sonra 65°C’de 30 dakika ısıl işlem uygulanmış ve 30°C’ye soğutulmuştur.

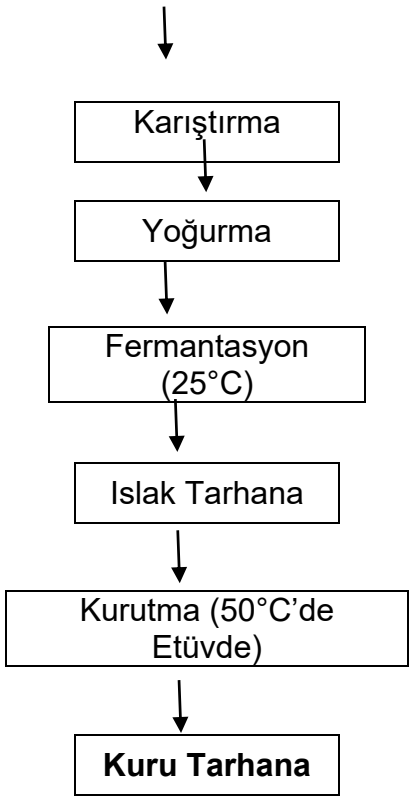
Daha sonra derin bir kapta un (1000 g), yoğurt, maya, su ve 30°C'ye soğutulan karışım ilave edilerek yoğurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Tarhana hamuruna ilave edilen artık siyah havuç tozu miktarları 1000 g un üzerinden hesaplanarak %1 (990 g un, 10 g artık siyah havuç tozu), %2 (980 g un, 20 g artık siyah havuç tozu), %3 (970 g un, 30 g artık siyah havuç tozu) ve %5 (950 g un, 50 g artık siyah havuç tozu) oranlarında un yerine ikame edilmiş ve sırasıyla T2, T3, T4 ve T5 olarak isimlendirilmiştir. Bununla birlikte artık toz ilave edilmeyen deneme kontrol (T1) olarak kullanılmıştır.

Elde edilen hamurlar plastik kapalı kaplara konulduktan sonra 25°C'de fermantasyona bırakılmıştır. Fermantasyon süresince periyodik olarak her gün toplam koliform, TMAB, TM ve toplam LAB sayımları gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon sonunda hamurlar kurutma tepsilerine dizilerek 50°C'de etüvde kurutulmuştur (Şekil 1). İki paralelli olarak üretimi gerçekleştirilen ve kurutulan tarhanalar öğütülmüş ve analizlerde bu örnekler kullanılmıştır.

Yoğurt (%24)	**Soğan (%10)**	**Domates Salçası (%5)**	**Tuz (%4)**	**Ekmek Mayası (%1)**	**Kırmızıbiber (%1)**	**Toz Nane (%1)**	**Su**

Karışım ← Buğday Unu

Kontrol Örneği	**%1 Fermente Artık Siyah Havuç Tozu**	**%2 Fermente Artık Siyah Havuç Tozu**	**%3 Fermente Artık Siyah Havuç Tozu**	**%5 Fermente Artık Siyah Havuç Tozu**



Şekil 1. Tarhana üretimi

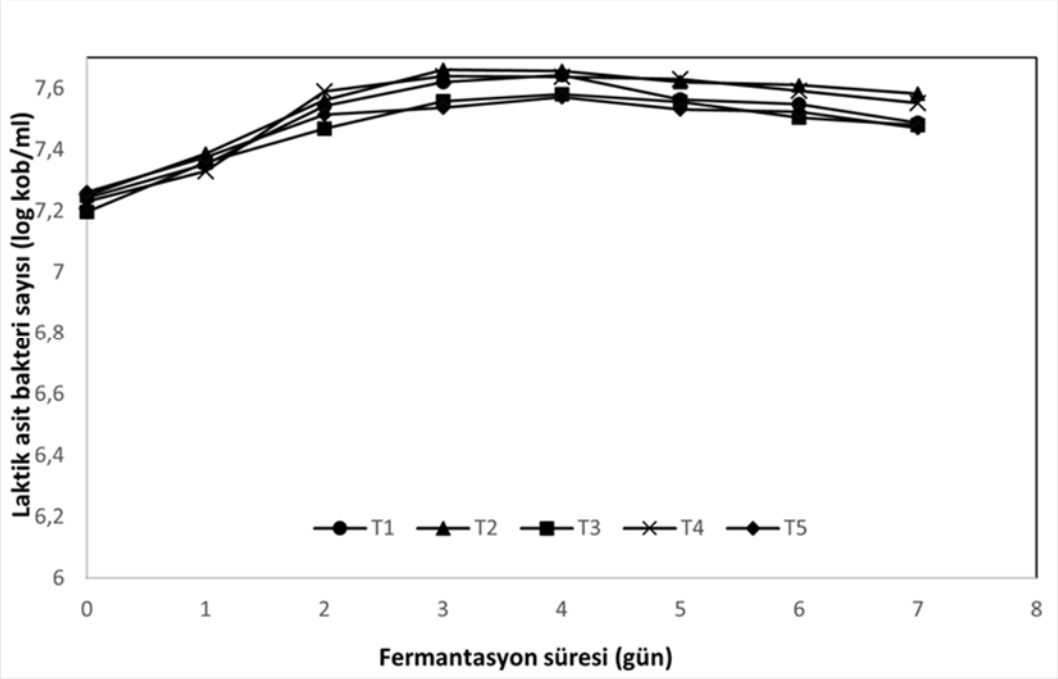
2.3. Mikrobiyolojik Analizler

Denemelerden fermantasyon süresince aseptik koşullarda örnekler alınmıştır. LAB sayımı amacıyla MRS besiyeri kullanılarak 30°C'de 48 saat inkübasyona bırakılmıştır (Halkman, 2005; Tangüler ve Erten, 2012). Koliform bakterilerin sayımı VRBA besiyeri kullanılarak ve 30°C'de 24 saat inkübe edilerek belirlenmiştir (Halkman, 2005). TMAB sayımı amacıyla PCA besiyerine seyreltilmiş örneklerden ekim yapılarak 25°C'de 3 gün inkübasyona bırakılmıştır (Harrigan ve McCance, 1990). Maya sayısını belirlemek amacıyla PDA kullanılmış olup, petriler 25°C'de 4 gün inkübe edilmiştir (Harrigan ve McCance, 1990; Halkman, 2005). Süre sonunda gerekli sayımlar yapılmıştır

3. Bulgular

3.1. Laktik Asit Bakterisi Sayısındaki Değişim

Üretilen tarhana örneklerinin LAB içerikleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Fermantasyon boyunca ortamda bulunan LAB sayısı

Fermantasyonun 0.gününde ortamda bulunan LAB sayısı 7,20-7,30 log kob/mL aralığında belirlenmiş olup, fermantasyonun başlamasıyla beraber LAB'nin sayısında hızlı bir artış gözlenmiştir. Fermantasyonun 0.gününde en yüksek LAB sayısı T5 denemesinde görülmüştür. Tüm denemelerde fermantasyonun 3.gününe kadar artış gözlenmiştir ve en yüksek LAB sayısı 3.günde T2 örneğinde görülmüştür. Fermantasyonun 4.gününde T1, T3 ve T5 denemelerinde LAB sayısında yine artış görülürken, T2 ve T4 denemelerinde azalma olduğu görülmüştür. Tarhana fermantasyonu boyunca en yüksek LAB sayısı T1'de 7,64 log kob/mL, T2'de 7,66 log kob/mL, T3'te 7,58 log kob/mL, T4'te 7,64 log kob/mL ve T5'te 7,57 log kob/mL olarak

gözlenmiştir. Fermantasyon sonunda ise LAB sayıları 7,47-7,58 log kob/mL aralığında bulunmuş olup, örnekler arasındaki farklılık önemli bulunmamıştır.

Gül (2010) tarafından gerçekleştirilen bayat ekmeklerin tarhana üretiminde kullanıldığı çalışmada LAB sayısının 5,24-7,54 log kob/mL arasında olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde Göncü (2020), farklı mercimek unları ve bozayla ürettiği tarhanalarda LAB sayısını en düşük 3,70 log kob/mL ve en yüksek 4,32 log kob/mL olarak bildirmiştir. Dağlıoğlu vd. (2002), konveksiyonel kurutma metoduyla ürettiği tarhanada LAB sayısını 4,85 log kob/mL olarak bildirmiştir. Karagözlü vd. (2008)'nin çalışmasında kuru tarhanada LAB sayısını 4,40 log kob/mL olarak bildirmiştir.

Settanni vd. (2011) tarafından kontrollü olarak 30°C'de ve 40°C sıcaklıkta fermantasyon uygulanarak üretilen tarhanalarda LAB gelişimi incelenmiş olup; 30°C'de fermente edilen tarhanalarda LAB sayısı 7,2-8,4 log kob/mL aralığında tespit edilirken, 40°C'de fermente edilen tarhanalarda 6,7-8,3 log kob/mL aralığında olduğu bildirilmiştir. Arslan-Tontul vd. (2018), yoğurt, kefir ve bunların karışımıyla elde ettikleri tarhanalarda LAB sayısını en çok 7,87 log kob/mL olarak bildirmişlerdir. Benzer şekilde Şimşek vd. (2012) tarafından ev tipi üretilen tarhanalarda LAB sayısı 6,52 log kob/mL olarak tespit edilirken, ticari tarhanalarda 7,76 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

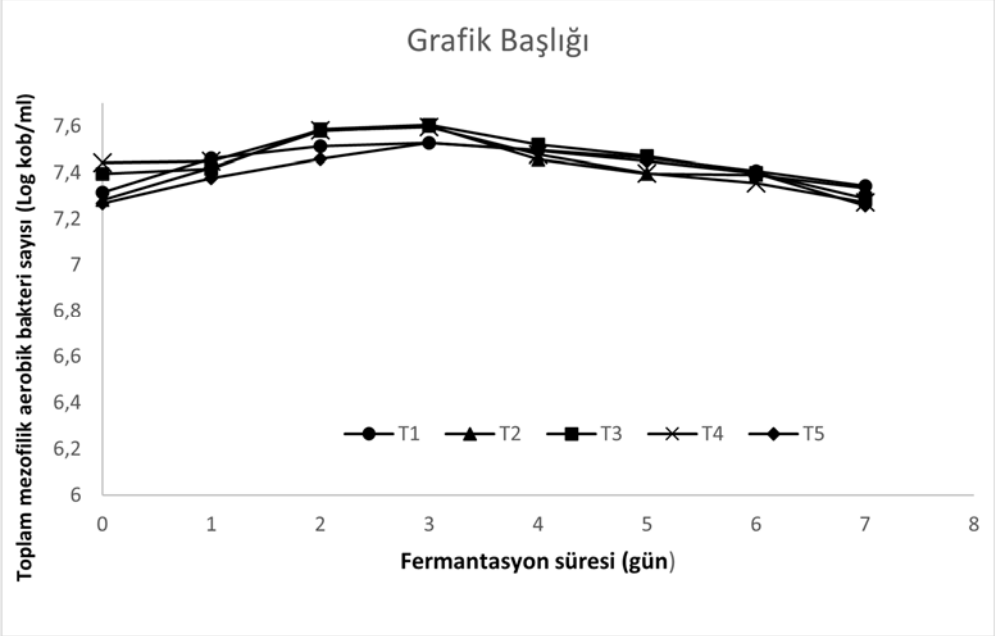
Fermantasyon süresince denemelerde yapılan LAB sayımları, Gül (2010), Şimşek vd. (2012), Arslan-Tontul vd. (2018) ve Settanni vd. (2011) ile uyumlu bulunurken, diğer çalışmalara göre daha yüksek düzeylerde saptanmıştır.

3.2. Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayısındaki Değişim

Tarhana örneklerinin TMAB içeriği Şekil 3'te sunulmuştur**.** Fermantasyonun 0.gününde kurulan denemelerde TMAB sayısı 7,26-7,44 log kob/mL aralığında bulunmuştur. Fermantasyonun başlamasıyla beraber tüm denemelerde artış gözlenmiş olup, en yüksek değerler 3.günde tespit edilmiştir. En yüksek değerler T1'de 7,52 log kob/mL, T2'de 7,60 log kob/mL, T3'te 7,60 log kob/mL, T4'te 7,59 log kob/mL ve T5'te 7,52 log kob/mL olarak tespit edilmiştir. Ardından fermantasyonun son gününe kadar tüm denemelerin TMAB sayısında azalma görülmüş ve fermantasyonun sonunda 7,25 (T5)-7,33 (T1) log kob/mL aralığında tespit edilmiştir.

Gül (2010), tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada TMAB sayısı 4,08-6,09 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Göncü (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise tarhana üretiminde un ve kırmızı mercimek unu beraber kullanıldığında, en yüksek TMAB sayısına ulaşıldığı ve bu değerin 2,19 log kob/mL olduğu bildirilmiştir. Benzer şekilde Settanni vd. (2011), kontrollü koşullar altında üretilen tarhana denemelerinde, TMAB sayısı 6,9 log kob/mL ile 8,3 log kob/mL aralığında olduğunu bildirmiştir.

Arslan-Tortul vd. (2018) tarafından kefir, yoğurt ve her iki ürünün birlikte kullanılmasıyla elde edilen tarhanalarda TMAB sayısı 7,86 log kob/mL olarak bildirilmiştir.



Şekil 3. Fermantasyon boyunca ortamda bulunan TMAB sayısı

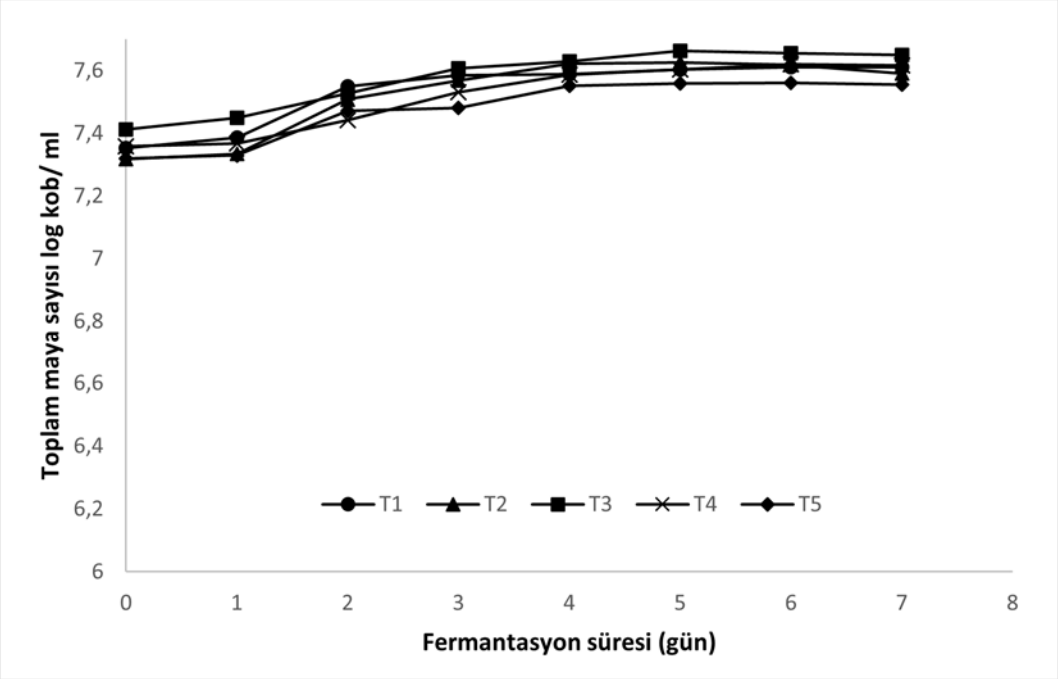
Dağlıoğlu vd. (2002) konveksiyonel kurutma yöntemiyle üretilen tarhanalarda TMAB sayısını 5,48 log kob/mL olarak bildirirken, benzer şekilde Karagözlü vd. (2008) ise kurutulmuş tarhanalarda TMAB sayısını 5,83 log kob/mL olarak bildirmiştir. Aktaş vd. (2015), olgunlaşmamış buğday unlarının kullanılmasıyla üretilen tarhanada TMAB sayısını en yüksek 6,29 log kob/mL olarak bildirmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen TMAB sayım sonuçları Arslan-Tortul vd. (2018) ve Settanni vd. (2011)'nin bildirdiği sonuçlarla uyum gösterirken, diğer çalışmalara göre oldukça yüksek bulunmuştur.

3.3. Toplam Maya Sayısındaki Değişim

Çalışmada üretilen tarhana örneklerinin maya içerikleri Şekil 4'te verilmiştir. Fermantasyonun 0.gününde TM sayısı 7,31-7,41 log kob/mL aralığında belirlenmiş olup, fermantasyonun başlamasıyla beraber TM sayısı da artmaya başlamıştır. Fermantasyon boyunca en yüksek TM sayısı T1'de 7,60 log kob/mL, T2'de 7,62 log kob/mL, T3'te 7,66 log kob/mL, T4'te 7,61 log kob/mL ve T5'te 7,56 log kob/mL olarak gözlenmiştir. Fermantasyon bitiminde ise TM sayıları 7,55-7,65 log kob/mL aralığında bulunmuştur. Fermantasyon sonunda en yüksek TM sayısı yine başlangıçta olduğu gibi T3'te görülmüştür.

Göncü (2020) tarafından çeşitli mercimek unlarının ilavesiyle elde edilen tarhana denemelerinde yarı yarıya un ve kırmızı mercimek unu kullanılan denemede en yüksek TM sayısına ulaşılmış olup bu değer 2,19 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Benzer şekilde Settanni vd. (2011), 30°C ve 40°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta fermantasyonu gerçekleştirdiği tarhanalarda TM sayısı 7,2-8,3 log kob/mL olarak bildirilmiştir.



Şekil 4. Fermantasyon boyunca ortamda bulunan TM sayısı

Dağlıoğlu vd. (2002)'nin çalışmasında konveksiyonel kurutma ile elde edilen tarhanalardaki TM sayısı 3,70 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Benzer şekilde Karagözlü vd. (2008) tarafından kurutulmuş tarhanalarda TM sayısı 5,31 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

Aktaş vd. (2015)'nin olgunlaşmamış buğday unuyla ürettikleri tarhanalarda buğday unu arttıkça TM sayısında artış gözlenmiş olup en yüksek TM sayısı 5,92 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Yine Şimşek vd. (2012) tarafından ev tipi tarhanalarda TM sayısı 5,49 log kob/mL olarak tespit edilirken, ticari tip tarhanalarda bu değer 6,13 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

Yaptığımız çalışmada belirtilen TM sayısı, Settanni vd. (2011)'in bildirdiği sonuçlarla uyumlu iken, daha önce tarhanada yapılan diğer çalışmalarda bildirilen sonuçlara göre yüksek bulunmuştur.

3.4. Koliform Bakteri Sayısındaki Değişim

Yürütülen çalışmada fermantasyonun başından sonuna kadar denemelerin hiçbirinde koliform grubu bakteriye rastlanmamıştır.

Çoşkun (1996) tarafından çeşitli illerden toplanan kurutulmuş tarhana örneklerinde koliform bakteriye rastlanmadığı bildirilmiştir. Yine Settanni vd. (2011) tarafından 30°C ve 40°C'de kontrollü olarak fermente edilerek üretilen tarhanalarda fermantasyon süresince koliform bakteriye rastlanmadığı bildirilmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada fermantasyon boyunca mikrobiyolojik sayım sırasında herhangi bir koliform bakteriye rastlanmadığı için yapılan benzer çalışmalar ile uyumludur.

4. Sonuçlar

Tarhana üretiminde farklı oranlarda artık fermente siyah havuç ilavesinin fermantasyon süresince mikrobiyal floraya etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, LAB, TM ve TMAB sayısı fermantasyonun başlamasıyla artarak maksimuma ulaşmış ve ardından azalmıştır. Ayrıca fermantasyon boyunca denemelerin hiçbirinde koliform bakteriye rastlanmamıştır. Bununla birlikte, tarhana üretiminde un yerine ikame olarak farklı oranlarda fermente siyah havuç tozları ilavesinin mikrobiyal florayı önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir. Bunun en önemli nedeni ilave edilen artık tozların miktarlarının tarhananın genel bileşimi, özellikle aroma ve renk maddeleri üzerine etkisi ile duyusal özellikleri üzerine etkisi düşünülerek, çok düşük tutulmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir. Ancak, artık ürünlerin değerlendirilmesi açısından önem taşıyan bu çalışma ile ilgili daha farklı oranlarda ilave edilen fermente olmuş siyah havuç tozunun tarhananın fizikokimyasal ve duyusal özelliklerine etkisinin incelenmesi üzerine ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Teşekkür

Hammadde desteğinden dolayı AYRİS Tarım İnşaat Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasına teşekkür ederiz.

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi birimine bu çalışmayı finansal olarak desteklediğinden dolayı teşekkür ederiz (Proje adı: Şalgam Suyu Artık Ürünü Havuçlardan Elde Edilen Tozlarının Tarhana Üretiminde Değerlendirilmesi)

Kaynaklar

- Aktaş, K., Demirci, T. and Akın, N. (2015). Chemical Composition and Microbiological Properties of Tarhana Enriched With The Immature Wheat Grain, Journal Food Processing Preservation, 39(6), pp.3014-3021.
- Anonim, (2004). TS 2282 Tarhana Standardı, Türk Standartları Enstitüsü.
- Arslan Tontul, S., Mutlu, C., Candal, C. and Erbaş, M. (2018). Microbiological And Chemical Properties of Wet Tarhana Produced by Different Dairy Products, Journal Food Science Technology, 55(12), pp. 4770-4781.
- Bingöl, A. (2005). Gıda Güvenliği Açısından Fermente Gıdalar, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Dönem Projesi.
- Çoşkun, F. (1996). Trakya'nın Değişik Yörelerinde Üretilen Ev Tarhanalarının Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Dağlıoğlu, O. (2000). Tarhana as a Traditional Turkish Fermented Cereal Food, Its Recipes Production and Composition, 44(2), pp. 58-88.
- Dağlıoğlu, O., Arıcı, M., Konyalı, M. and Gümüş, T., (2002). Effects of Tarhana Fermentation and Drying Methods on The Fate of Escherichia coli O157: H7 and Staphylococcus aureus, Europe Food Research and Technology, 215(6), pp. 515-519.
- Duran, T. (2017). Buğday Kepeği ve Şeker Pancarı Lifinin Tarhana Kalitesine Etkisi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Erbaş, M., Certel, M. and Uslu, M. K. (2005). Microbiological and Chemical Properties of Tarhana During Fermentation and Storage as Wet-Sensorial Properties of Tarhana Soup, Food Science and Technology, (38), pp. 409-416.
- Erdem, E. (2008). Tarhana Üretiminde Balık Etinin Kullanımı, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Göncü, A. (2020). Tarhana Üretiminde Farklı Mercimek Unları ve Boza Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Gül, H., Yanık, A. and Acun, S. (2013). Effect of White Cabbage Powder on Cookie Quality, Journal of Food Agriculture and Environment, 11(1), pp. 68-72.
- Gül, T. (2010). Bayat Ekmeklerin Tarhana Üretiminde Değerlendirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Gürdaş, S. (2002). Sivas Yöresine Özgü Ev Tarhanalarının Besin Değeri ve Kimyasal İçerik Yönünden İncelenmesi, Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Halkman, B. D. (2005). The Effects of Radiation Processing on Microorganisms in Foods, The Journal of Food, 30(6).
- Harrigan, W. and McCance, M.E. (1990). Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology, Academic Press.
- Karagözlü, N., Ergönül, B. and Karagözlü, C. (2008). Microbiological Attributes of Instant Tarhana During Fermentation and Drying, Bulgarian Journal of Agricultural Science, 14(6), pp. 535-541.
- Settanni, L., Tangüler, H., Moschetti, G., Reale, S., Gargano, V. and Erten, H. (2011). Evolution of Fermenting Microbiota in Tarhana Produced Under Controlled Technological Conditions, Food Microbiology, (28), pp. 1367-1373.
- Şimşek, Ö., Özel, S. and Çon, A. (2012). Ev ve İşletme Tipi Uşak Tarhanası Hamurlarında Fermantasyon Sürecine Ait Mikrobiyolojik ve Kimyasal Özelliklerin Karşılaştırılması, GIDA, 37(6), pp. 341-348.
- Tangüler, H. and Erten, H. (2012). Occurrence and Growth of Lactic Acid Bacteria Species During The Fermentation of Shalgam (Şalgam), A Traditional Turkish Fermented Beverage, Food Science and Technology, 46(1), pp. 36-41.
- Yağcı, S., Altan, A., Göğüş, F. and Maskan M. (2006). Gıda Atıklarının Alternatif Kullanım Alanları, Türkiye 9. Gıda Kongresi, pp. 449-502.

Şeker Şurupları Üretimi, Gıdalarda Kullanımı ve Sağlık Üzerine Etkisi

Sinem Coruk, Hande Baltacıoğlu
Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
sinemcoruk@ohu.edu.tr, handebaltacioglu@ohu.edu.tr

Özet: Mısır nişastasından elde edilen birçok tatlandırıcı bulunmaktadır. Glukoz şurubu üretiminde nişastanın yapı taşları olan glukoz molekülleri enzimler yolu ile birbirinden ayrılmakta ve yüksek oranda glukoz içeren şurup elde edilmektedir. Sıvı formda olan bu ürüne yaygın olarak kullanıldığı ABD'de ise mısır şurubu denilmektedir. Glukoz şurubunun enzimler yolu ile işlenmesi sonucu glukozun bir kısmı fruktoza dönüştürülmekte, böylelikle daha tatlı ve yapısal olarak sakkaroz çözeltisine daha benzer bir ürün ortaya çıkmaktadır. Mısır şurubuna oranla yüksek miktarda fruktoz içeren bu ürüne ABD'de yüksek fruktozlu mısır şurubu (YFMŞ) denmektedir. Türk Gıda Kodeksi'nde bu ürün içerdiği şekerlerin oranına göre glukoz-fruktoz şurubu ya da fruktoz- glukoz şurubu olarak adlandırılmaktadır. Bu şurupların kullanımının artışı sonucunda obezite, tip 2 diyabet, hipertansiyon, dislipidemi, karaciğer yağlanması, gut ve kanser gibi birçok sağlık probleminin arttığı düşünülmekte olup, konu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre YFMŞ'nun insan sağlığı üzerine zararlı etkisinin sadece fruktoz şurupları tüketimi ile ilgili olmadığı, bununla birlikte tüketilen miktarın kontrollü olması gerektiği gerçeğini ortaya koymaktadır.
Anahtar Kelimeler: Nişasta, Glukoz şurubu, Fruktoz şurubu, Mısır şurubu

1. Giriş

Nişastanın asit ile hidroliz edilerek tatlı bir madde elde edilmesi ilk olarak 1811 yılına dayanmaktadır. Nişasta bazlı tatlandırıcıların 1976 yılından sonra üretim miktarları önemli derecede artmış, 2000'li yıllarda ABD'de yüksek fruktozlu mısır şurubu (YFMŞ) üretimi şeker sektöründeki pazar payını % 45'in üzerine çıkarmıştır. Üretim miktarı bakımından ABD'yi Japonya, Kanada ve Avrupa birliği ülkeleri takip etmektedir. 2006 yılı itibarı ile dünyada YFMŞ üretimi yaklaşık 12.5 milyon ton iken, ülkemizde 2010 yılı itibarı ile 400 bin ton civarındadır (Karaoğlu, 2014).

Fruktoz meyve şekeri de olarak bilinen bir monosakkarittir. Saf, kuru, tatlı, beyaz, kokusuz, kristal yapıdadır. Bitkilerdeki fruktoz diğer monosakkaritlerle birleşerek disakkarit halde bulunabilir. Fruktoz şeker kamışı, şeker pancarı ve mısırdan üretilir. Kristal fruktoz monosakkarit yapıda ve yüksek saflıktadır. YFMŞ içinde fruktoz ve glukoz birbirlerine bağlanmaksızın monosakkarit halde bulunmaktadır. Sakkarozda fruktoz ve glukoz glikozidik bağla bağlanmış haldedir. Fruktozun ticari amaçlı olarak yiyecek ve içeceklerde kullanılmasının en önemli sebebi, ucuz olmasının yanısıra diğer şekerlere göre daha tatlı oluşudur. Tüm doğal karbonhidratlar içinde en tatlısı fruktozdur ve sakkarozdan 1,73 kat daha tatlıdır. Fruktozun bir başka özelliği de, tadının dil tarafından sakkaroz veya dekstroza göre daha erken fark edilebilmesidir. Fruktoz ayrıca sistemdeki diğer tatların etkisini de arttırabilmektedir. YFMŞ, meşrubat, meyve suları, konserve meyveler, reçel, kahvaltılık mısır gevreği ve pastane ürünleri içinde sıklıkla kullanılmakta ve alınan kalorinin en büyük kaynağını oluşturmaktadır. ABD'de 1970'li yıllarda bütün yiyecekler içinde alınan kalorinin yaklaşık %1'i YFMŞ'den gelmekteyken 2000'li yıllarda toplam kalorinin %42'sini karşılayacak düzeye ulaşmıştır (Sarı ve Babacan, 2014).

2. Genel Bilgiler

2.1. Nişasta

Nişasta; Çok sayıda glukozdan oluşmuş bir polisakarit ve bitkilerde granül formunda bulunan bir karbonhidrattır. Nişasta granülleri, bitkilerin tohum (mısır, buğday, pirinç vb.), kök (tapyoka) ve yumrularında- (patates), ayrıca gövde, yaprak, meyve ve hatta polenlerinde bulunabilen enerji depolarıdır.

Nişasta, nişastalı bitkinin yabancı maddelerinden temizlendikten sonra tekniğine uygun olarak ıslatılması ve koruyucu madde ile muamelesinden sonra santrifüj ve kurutma işlemlerinden geçirilip elenmesi ile elde edilen üründür (Bemiller ve Whistler, 2009)

2.2. Glukoz şurubu

Glukoz şurubu, mısırdan elde edilen nişastanın asit ve/veya enzimlerle parçalanma veya hidrolize edilmesi sonucu elde edilen bir şekerdir. Nişastadan elde edilen saflaştırılmış ve besin değeri olan sakkaritleri ihtiva eden, derişik halde, sıvı formda bulunan bir üründür. Bu şuruplar, glukoz şekerinin ve diğer yüksek molekül ağırlıklı dekstrin ve sakkaritlerin bir karışımı olan berrak, renksiz ve kıvamlı yapıda besleyici tatlandırıcılardır (Artık vd., 2011).

Türk Gıda Kodeksi Şeker Tebliği'ne (TEBLİĞ NO: 2006/40) göre glukoz şurubu veya glukoz-fruktoz şurubu veya fruktoz-glukoz şurubu: Nişasta veya inulinden veya bunların karışımından elde edilen besleyici değeri olan sakaridlerin saflaştırılmış ve koyulaştırılmış sulu çözeltisi olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2006).

Glukoz şurubuna özelliklerini kazandıran, içerdiği her sakkaritin yüzdesi veya diğer ifade ile karbonhidrat kompozisyonu olup, şurupları birbirinden ayırt etmede yol göstericidir. Glukoz şurubu gıda formülasyonunda sakkaroz ile birlikte kullanılarak yarattıkları sinerjistik etki ile kaliteyi geliştirici avantajlar sağlamaktadır (Özdin, 2019).

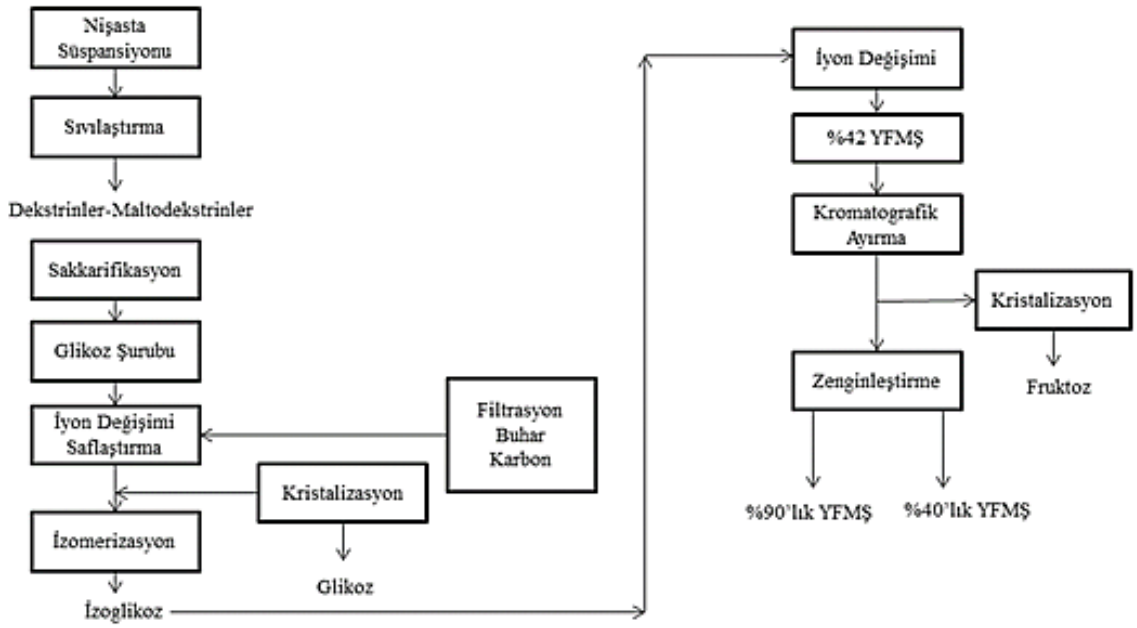
2.3. Fruktoz şurubu

Fruktoz Şurubu; Tamamen doğal ortamda mısır nişastasının önce glukoza, sonra da bu glukozun enzimatik izomerizayonu ile elde edilen bir monosakkarit şekerdir (Artık vd., 2011).

Günümüzde gıda sanayisinde 3 tip YFMŞ kullanılmaktadır. Bunlar YFMŞ-42, YFMŞ-55 ve YFMŞ-90'dır. YFMŞ-42, %42 oranında fruktoz, %55 oranında glukoz ve %3 başka şekerler içeren YFMŞ'dir. YFMŞ-55'de fruktoz %55, glukoz %42, diğer şekerler %3 civarındadır. YFMŞ-90 ise %90 fruktoz içermektedir. Meşrubat sanayisinde genellikle YFMŞ-55 kullanılmaktadır (Karaoğlu, 2014).

2.4. Mısır şuruplarının üretimi

Mısır şuruplarının üretim şeması Şekil 1' de gösterilmiştir.



Şekil 1 Mısır şurubu üretimi akış şeması (Karaoğlu, 2014)

Buna göre;

1. YFMŞ genelde mısır nişastasının, kimyasal ve enzimatik hidroliz teknikleri kullanılarak sıvılaştırma, parçalama ve izomerizasyon aşamaları ile üretilmektedir.

2. Üretimde mısır nişastasını basit şekerler olan glukoz ve fruktoza dönüştürmek için üç farklı enzim kullanılmaktadır.

3. İlk olarak alfa amilaz enzimi vasıtasıyla uygun ortamda nişasta granülleri hidrolize edilerek dekstrin zincirlerine parçalanır. Daha sonra glukoamilaz enzimi ile dekstrin zincirleri bireysel dekstrin moleküllerine ve en son glukoz, izomeraz enzimi ile fruktoza dönüştürülmektedir.

4. Hidroliz işleminde asit de kullanılabilmektedir.

5. Kompleks bir damıtma ve kombine prosesten sonra farklı fruktoz içerikli (%42, %55 ve %90) şuruplar elde edilmektedir.

6. İlk olarak dekstrozun enzimler ile izomerleştirilmesi sonucunda %42'lik früktoz şurubu üretilmektedir. Daha sonra bu şurup früktozu tutan kolonlardan geçirilerek %90'lık yüksek früktozlu şurup ve tekrar %42'lik şurup ile karıştırılarak %55 früktozlu mısır şerbeti elde edilmektedir. Ayrıca bu şuruptan kristalizasyon işlemi ile kristalize früktoz da üretilebilmektedir.

7. Genellikle, doğal tadın korunmasının ve orta seviyede bir tatlılığın arzu edildiği gıdalar ile konservelerde %42'lik; alkolsüz içecekler, dondurma ve tatlılarda %55'lik ve çok az bir tatlandırıcı ile yüksek şeker tadının istendiği gıdalarda %90'lık früktoz şurubu kullanılmaktadır (Karaoğlu, 2014).

2.5. Mısır şuruplarının yaygın olma sebebi

Pancar şekeri olarak bilinen sakkaroz %50 fruktoz ve %50 glukozdan oluşmakta buna karşın yaklaşık olarak aynı yapıda olan YFMŞ'de ise bu moleküller birbirine bağlı değil serbest halde bulunmaktadır. Sakkaroz molekülleri bağırsağa girdikleri anda enzimler yolu ile glukoz ve fruktoza dönüştürüldükleri için sindirimin bu aşamasında pancar şekeri ve YFMŞ arasındaki fark ortadan kalkar.

YFMŞ maliyetinin düşük olmasının yanında bazı yiyecek ve içeceklerin üretiminde tercih edilmesinin başka ve belki de daha önemli sebepleri de vardır.

Bunlar;

- YFMŞ pancar şekeri kadar kolay kristalize olmaz.
- Gıdalarda mikrobik bozulmanın önemli koşullarından biri üründe mikropların yetişmesine izin verecek oranda serbest suyun bulunmasıdır.
- YFMŞ su aktivitesini düşürür, mikrobiyolojik bozulmayı geciktirir ve ürünlerin raf ömrünü uzatır.
- Tatlılık profili sayesinde YFMŞ meşrubat, fırıncılık ve süt ürünlerindeki meyve, turunçgil ve baharat aromalarını güçlendirir.
- İndirgen bir şeker olan YFMŞ fırıncılık ürünlerinde yüzeyin daha iyi esmerleşmesini ve ürünün daha hoş bir kokuya sahip olmasını sağlar.
- YFMŞ nemini kolaylıkla kaybetmez. Bu nedenle YFMŞ kullanılan hazır kek, çikolatalı fındık kreması gibi ürünler yumuşaklıklarını ve akışkanlıklarını korurlar ve raf ömürleri uzar. Pancar şekeri ise nemini kolaylıkla kaybederek kristalleşme eğiliminde olduğu için gıdaların yapısı çok daha çabuk değişir ve bozulur.
- Gazlı içecekler asit de içermektedir. Pancar ya da kamış şekeri içeren gazlı içeceklerdeki sakkaroz asit ve sıcaklık etkisiyle parçalanarak glukoz ve fruktoza dönüşür. Dönüşme sonucunda %50 glukoz ve %50 früktoz oluşmaktadır. Bu dönüşüm ürün rafta durduğu sürece devam eder. Glukoz- fruktoz çözeltisi sakkaroz çözeltisine göre daha tatlı olduğu için raftaki ürünün tadı da sürekli değişir. Buna benzer bir dönüşüm geçirmeyen YFMŞ bu nedenle üreticiler tarafından tercih edilmektedir (Artık vd., 2011).

2.6. Mısır şuruplarına diğer bir bakış açısı

YFMŞ tüketimi ile organizmaya alınan serbest fruktozun sakkaroz yolu ile alınan fruktozdan daha fazla yan etkiye neden olup olmadığını, glukoz ve fruktoz metabolizmasını inceleyerek anlayabiliriz.

2.7. Glukozun merkezi rolü

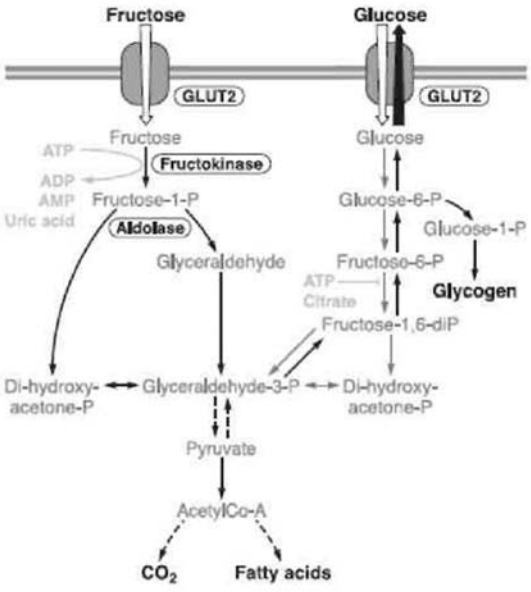
Sindirim sisteminde karbonhidrat sindiriminin son ürünleri monosakkaritlerdir (glukoz, fruktoz ve galaktoz). Emilen monosakkaritlerin % 80'i glukozdur. Emilimden sonra fruktozun çoğu ve galaktozun hemen hemen tümü karaciğerde glukoza çevrilir. Bu sebeple kanda çok az fruktoz ve galaktoz vardır. Dolayısıyla normalde kanda fruktoz ve galaktoz yok kabul edilir ve kan şekeri denilince akla sadece glukoz gelir. Bu nedenle kan şekerinin düzenlenmesinde en önemli hormon olan insülin pankreastan sadece glukozun kanda yükselmesiyle salgılanır. İnsülin, toklukta kanda yükselen glukozun kandan uzaklaştırılmasında görev yapar ve toklukta yükselen kan şekeri hemen normale düşer. İnsülin glukozun karaciğerde glikojen şeklinde depolanmasının sağlanmasında da rol oynar. Karaciğerdeki ve iskelet kaslarındaki glikojen depoları

dolduktan sonra glukoz yağa çevrilir ve yağ olarak depolanır. İnsülin sonuçta kan şekerini azaltır ve şekerin yağ olarak depolanmasını hızlandırır (Altınışık, 2010).

2.8. Fruktoz Metabolizması

Diyetle alınan fruktoz, spesifik bir fruktoz taşıyıcısı olan GLUT5 yolu ile bağırsak hücresine alınır. Glukozun aksine bu işlem Na bağımlı değildir ve enerji gerektirmez. Fruktoz sodyuma bağlı olmadığı ve bağırsaklardan kana enerji harcanarak aktif taşınma ile alınmadığından, emilim hızı glukoz ve galaktozun yarısı kadardır (Rippe ve Angelopoulos, 2013).

Meyve şekeri olarak da bilinen früktozu, meyve yediğimizde almış oluruz. Fruktoz doğal meyvelerle alındığında meyvedeki lifler bağırsakta fruktoz emilimini azaltır ve fruktozun kana fazla miktarda geçmesini engeller. Ancak fruktozun meyve suyu olarak alınması durumunda, meyve suyunda çok az lif olduğundan kana aşırı miktarda fruktoz geçer. Bağırsak hücresine alınan fruktoz daha sonra GLUT2 taşıyıcıları üzerinden kana verilir. Kana geçen fruktozun temel hedef organı karaciğer olup, vücuda alınarak emilen ve kana geçirilen fruktozun yoğun biçimde tutulduğu organ yine karaciğerdir. Fruktoz glikolize girmeden fruktokinaz ile fosforillenmekte ve glikokinazın aksine fruktokinaz insülin tarafından düzenlenememektedir. Glukoz metabolize olurken hız kısıtlayıcı bir enzim olan fosfofruktokinaz görev alır. Fruktoz ise bu düzenleyici basamağı geçerek doğrudan glikolitik yola geçmektedir. Karaciğer hücresinde fruktoz ve glukoz metabolizması Şekil 2'de gösterilmektedir. Fruktoz metabolizması bu aşamada düzenlenemediği için glikoliz ürünlerinin fazla miktarda üretilmesine, dolayısıyla yağ asitleri sentezinin artmasına neden olmaktadır. Artmış yağ asitleri sentezi dolaşımdaki yağ asitlerini ve depo yağı artırabilir (Rippe ve Angelopoulos, 2013).



Şekil 2 Fruktoz ve glukoz metabolizması (karaciğer hücresi) (Rippe ve Angelopoulos, 2013)

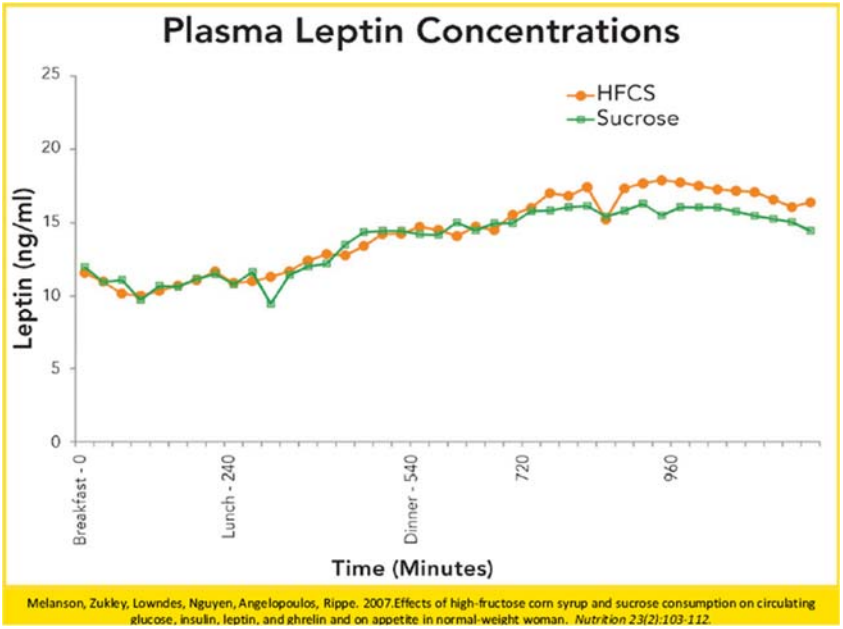
Diyetle yüksek miktarda früktoz alınması durumunda kişilerde yağ asitlerinin sentezi, esterifikasyonu ve VLDL salınması artar; sonuçta plazmada trigliserid ve LDL kolesterol düzeyleri yükselir (Altınışık, 2010). Fruktoz, karaciğer yağlanmasına ek olarak ürik asit üretimine de sebep olmaktadır (Livesey, 2009).

2.9. Glukoz, fruktoz ve tokluk

Tokluk hissi yemek yeme sonrasında ortaya çıkar. Bu hissin ortaya çıkması iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşama ağzın, midenin ve bağırsakların dolu olmasına bağlı olarak kısa sürede ortaya çıkan mekanik tokluktur. Bu durum, ağızdaki ve yutaktaki dokunma ve tat alıcılarının uyarılması, midenin ve bağırsakların dolması ile sinirsel olarak ortaya çıkar. İkinci aşama ise uzun sürede ortaya çıkan metabolik tokluktur. Yemekten sonra kanda glukoz yükselmesi sonucunda, beyindeki yeme, içme, sevinme, sinirlenme ve benzeri davranışlarla ilgili merkez olan hipotalamustaki tokluk merkezinin nöronları uyarıldığında kişide tokluk hissi uyanır ve açlık merkezi nöronlarının çalışması baskılanıp açlık hissinin yok edilmesi sağlanır. Yani kişi yemek yedikçe kan glukozundaki yükselme açlık hissini baskılayıp tokluk hissine sebep olduğundan kişi beslenmeyi azaltır. Hatta sadece glukozun değil yemeklerden sonra kanda amino asitlerin ve yağ asitlerinin yükselmesi de tokluk merkezini uyarıp açlık merkezini baskılar. Ancak tokluk hissi fruktoz tarafından oluşturulmaz. Dolayısıyla kanda glukoz değil de fruktoz aşırı yükselirse kişi tok olmasına rağmen tokluk hissi ortaya çıkmadığı gibi açlık hissi de bastırılamaz. Sonuçta kişide aşırı yeme davranışı engellenmediğinden şişmanlık kolaylıkla ortaya çıkar (Dane, 2011).

2.10. İnsülin, leptin ve fruktoz İlişkisi

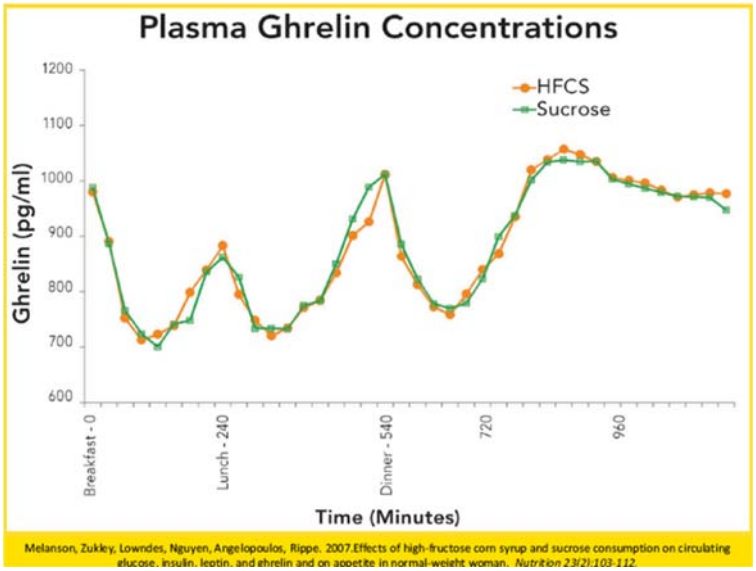
İnsülin hormonunun şekerlerin kandan yağ dokusuna geçirilmesi, yağlara dönüştürülmesi ve yağ (triliserit) olarak depolanmasında rol oynamaktadır. İnsülin yağ dokusunu artırarak aslında şekerin kanda birikmesinin vereceği zararları azaltır. İnsülin ayrıca yağ dokusundan leptin hormonunun salgılanmasında da rol alır. Leptin oluşturduğu tokluk hissiyle kişinin az yemesine sebep olmaktadır. Leptin hormonu ise beyinde hipotalamusun bazı çekirdeklerinde (arkuat) bulunan sinir hücrelerini uyararak tokluk hissine ve dolayısıyla kişinin daha az yemesine sebep olur. Fruktoz, insülin salgısına sebep olmadığından leptin de salgılanmaz ve yeme davranışının engellenmesinde de etkili olmaz (Melanson vd., 2007). YFMŞ ve sakkaroz alım durumundaki leptin (tokluk) hormon miktarları Şekil 3'de gösterilmektedir. Buna göre her iki durumda salgılanan leptin hormonu açısından bir farklılık görünmemektedir.



Şekil 3 YFMŞ ve sakkaroz alım durumundaki leptin (tokluk) hormon miktarları

2.11. Fruktoz, insülin ve grelin ilişkisi

Grelin mide asit salgısını gerçekleştiren mide hücrelerinden açken kana salgılanan bir hormondur. Grelin hormonu leptin hormonunun aksine açlık hissine ve kişinin daha fazla yemesine sebep olur. Toklukta kan glukozunun yükselmesiyle birlikte insülin salgılanır, insülin etkisinde salgılanan leptin hormonu da mideden grelin hormonunun salgısını azaltır. Kana geçen monosakkarit oranının fruktoz lehine artması, insülin salgısının daha az veya yetersiz olmasına sebep olur. Bu durumda grelin etkisi bloke edilemez ve kişi yemeye devam eder (Melanson vd., 2007). YFMŞ ve sakkaroz alım durumundaki grelin (açlık) hormon miktarları Şekil 4'de gösterilmektedir. Buna göre her iki durumda salgılanan grelin hormonu açısından bir farklılık görünmemektedir. Benzer şekilde yapılan çalışmalarda YFMŞ ve sakkarozun etkileri birbirinden çok farklı olmadığı gözlenmiştir (Turasan, 2014)



Şekil 4 YFMŞ ve sakkaroz alım durumundaki grelin (açlık) hormon miktarları

2.12. Fruktozla ilişkili hastalıklar

Fruktozun obezite ve metabolik sendrom, tip 2 diyabet, kardiyovaskiler hastalıklar, kanser, astım, nonalkolik hepatosteatoz, gut, diş çürümeleri ve civa kontaminasyonuna neden olduğu ifade edilmektedir (Aşıcı vd., 2020). Hayvan çalışmalarında fruktoz ile hastalıklar arasındaki ilişkiler rapor edilmesinden dolayı insanlarda hangi dozda fruktozun güvenilir olduğu önemli bir konu olup eklenmiş şeker miktarının azaltılması önerilmektedir. Amerikan Kalp Derneği eklenmiş şekerlerden gelen enerjinin en fazla kadınlarda 100 kkal/gün, erkeklerde ise 150 kkal/gün olması gerektiğini rapor etmiştir. Dünya Sağlık Örgütü eklenmiş şekerlerden gelen enerjinin günlük alınan toplam enerjinin %10'unu aşmaması gerektiğini belirtmektedir. Ancak son önerisinde asıl hedeflenmesi gerekenin eklenmiş şekerden gelen enerji oranının %5'in altına düşürmek olduğu vurgulanmıştır. Genel olarak YFMŞ ile ilişkilendirilen yaygın görülen hastalık grubunu özetlemek gerekirse obezite, Tip 2 diyabet, hipertansiyon, dislipidemi ve karaciğer yağlanması, gut, kanser gibi hastalıklar sıralanabilmektedir (Arslan ve Şanlıer, 2016).

3. Sonuçlar ve Öneriler

Fruktozun bazı hastalıklarla ilişkisi üzerinde son dönemde oldukça fazla durulsa da tüm fruktoz kaynaklarının aynı etkiye sahip olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Doğal meyveler fruktozun etkilerinin aksine antioksidan, askorbik asit, polifenoller, potasyum ve posadan zengin olup bazı hastalıklardan koruyucu etki gösterebilmektedirler. Fruktoz ve sağlık ilişkisini inceleyen insan çalışmalarının sınırlı oluşu ve çalışmalarda araştırılan fruktoz miktarlarının çoğunlukla çok yüksek miktarlarda olması, fruktozun insan sağlığı üzerindeki etkileri hakkında yorum yapmayı güçleştirmektedir. Yapılan çalışmalarda sakkaroz ve fruktoz tüketiminin benzer etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir (Moeller vd., 2009). Fruktoz düşük miktarlarda ve doğal kaynaklardan alındığında olumsuz sağlık etkiler meydana gelmeyebilir ancak eklenmiş fruktozun oluşturabileceği olası olumsuz etkiler dolayısıyla YFMŞ içeren besinlerin mümkün olduğunca az tüketilmesinde fayda vardır. Son öneriler göz önünde bulundurularak eklenmiş şekerden gelen enerjinin günlük diyetle alınan enerjinin en fazla %10'unu karşılamasına dikkat edilmeli hatta bu oranının %5'in altına çekilmesinde yarar vardır (White, 2013).

KAYNAKLAR

- Altınışık, M. (2010). Karbonhidrat Metabolizması Bozukluklarına Biyokimyasal Yaklaşım. ADÜ Tıp Fakültesi Dergisi,11(1), s. 51 – 59.
- Anonim (2006). Türk Gıda Kodeksi Şeker Tebliği (TEBLİĞ NO: 2006/40). https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2006/08/20060823-7.htm Erişim tarihi 24.04.2021.
- Arslan, S. ve Şanlıer, N. (2016). Fruktoz ve Sağlık. Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 9 (3), s. 150-158.
- Artık, N., Bayındırlı, L. ve Mert, İ. (2011). Karbonhidratlar, Mısır Şekeri ve Gıda Endüstrisinde Kullanımı. Türkiye Gıda ve İçecek Sanayii Dernekleri Federasyonu, Ankara, 104 s.
- Aşıcı, N, Oturak, G. ve Ekerbiçer, H. (2020). Geçmişten Günümüze Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubu ve Sağlık Etkileri Üzerine Bir Derleme. Sakarya Tıp Dergisi, Halk Sağlığı ve Aile Hekimliği Özel Sayısı, s. 57-68.
- Bemiller, J. and Whistler, R. (2009). Starch: Chemistry and Technology 3rd ed. Academy press USA. pp. 310- 315.
- Dane, Ş. (2011). Doğal Beslenmeye İnsan Eliyle Müdahale Fruktoz Şurubu. Bilim ve Teknik, Şubat, s. 54-57.
- Karaoğlu, M.M. (2014). Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubu. Gıda Mühendisliği Dergisi, 33.
- Livesey G. (2009). Fructose Ingestion: Dose-dependent Responses in Health Research. J Nutr., 139(6), pp. 1246S-1252S.
- Melanson, K.J., Zukley, L., Lowndes, J., Nguyen, V., Angelopoulos, T.J. and Rippe, J.M. (2007). Effects of High-fructose Corn Syrup and Sucrose Consumption on Circulating Glucose Insulin, Leptin, and Ghrelin and on Appetite in Normal-weight Women. Nutrition, 23, pp. 103-112.
- Moeller, S.M., Fryhofer, S.A., Osbahr, A.J 3rd and Robinowitz,C.B.(2009). The Effects of High Fructose Syrup. J Am Coll Nutr., 28(6), pp. 619-26.
- Özdin, K. (2019). Farklı Şekerlerle Üretilen Lokumların Duyusal, Teknolojik ve Tekstürel Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

- Sarı, E., ve Babacan, O. (2014). Fruktoz; Bir Halk Sağlığı Sorunu mu? TAF Prev Med Bull, 13(5), pp. 401-404.
- Turasan, E. (2014). Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubunun Sıçanlarda Subkronik Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- White, J.S. (2013). Challenging The Fructose Hypothesis: New Perspectives on Fructose Consumption and Metabolism. Adv Nutr., 4(2), pp. 246-56.

Şalgam İçeceği Fermantasyonu Artık Ürünleri Olan Setik ve Şalgam Turpu Tozunun Tarhana Fermantasyonu Sırasında Mikrobiyal Değişim Üzerine Etkisi

Aslıhan Tatlısoy, Hasan Tangüler
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Niğde/Türkiye
aslihantatlisoy@gmail.com

Özet: Gıda kaynaklarının sınırlı olması ve son zamanlarda dünya nüfusunun her geçen gün hızla artması bu kaynakların verimli ve etkin bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Gıda endüstrisinde açığa çıkan artıklar, hammaddeye ve işleme koşullarına bağlı olarak oldukça değerli bileşenleri içerebilmektedir. Özellikle besleyicilik değeri açısından tahıl kökenli gıdaların fermantasyonu ürüne kayda değer düzeyde faydalar sağlar.

Ülkemizde yaygın olarak tüketilen tarhana kuvvetli maya lezzetinde, asidik ve ekşi bir tada sahip geleneksel bir gıda çeşididir. Başlıca buğday unu ve ayrıca türevleri ile beraber yoğurt olmak üzere yöreye ve bölgeye göre değişebilen daha düşük miktarlarda çeşitli hammaddelerden üretilir. Tarhananın besin öğelerinin zenginleştirilmesinde şalgam içeceği artıklarının kullanılması yeni bir değerlendirme şeklidir. Şalgam içeceği, çeşitli amino asitler, fosfor, potasyum, kalsiyum, demir ve bazı mineraller bakımından da zengindir. Bu çalışmada insan sağlığı üzerine olumlu etkileri olan şalgam suyunun artıklarından olan setik ve şalgam turpundan elde edilen tozların geleneksel gıdalarımızdan olan tarhanaya belirli oranlarda ilave edilerek fermantasyonda mikrobiyal flora üzerine etkisi incelenmiştir. Fermatasyon boyunca periyodik olarak her gün toplam koliform bakteri, toplam aerobik mezofilik bakteri (TMAB), toplam maya sayımı ve toplam laktik asit bakteri (LAB) sayımları gerçekleştirilmiştir. Fermantasyonun başlamasıyla beraber TMAB sayımı, maya sayımı, toplam LAB sayılarında artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, koliform bakteriye hiçbir denemede rastlanmamıştır.
Anahtar Kelimeler: Tarhana, Şalgam suyu artıkları, Setik tozu, Şalgam turpu tozu, Mikrobiyal gelişim

THE EFFECT OF SHALGAM BEVERAGE FERMENTATION RESIDUAL PRODUCTS OF SETIC AND TURNIP RADISH POWDER ON MICROBIAL CHANGE DURING TARHANA FERMENTATION

Aslıhan Tatlısoy, Hasan Tangüler
Nigde Omer Halisdemir University, Department of Food Engineering
aslihantatlisoy@gmail.com

Abstract: The limited food resources and the rapid increase in the world population in recent times necessitate the efficient and effective use of these resources. Residues in the food industry can contain highly valuable components, depending on the raw material and processing conditions. Especially in terms of nutritional value, the fermentation of grain-based foods provides significant benefits to the product.

Tarhana, which is widely consumed in our country, is a traditional food type with a strong yeast flavor, acidic and sour taste. It is produced from various raw materials in lower quantities, depending on the region and region, mainly wheat flour and also yoghurt with its derivatives. The use of shalgam beverage residues in the enrichment of the nutrients of tarhana is a new way of evaluation. Shalgam beverage is also rich in various amino acids, phosphorus, potassium, calcium, iron and some minerals. In this study, the effects of powders obtained from setic and turnip radish, which are the residues of shalgam beverage, which have positive effects on human health, on the microbial flora in fermentation were investigated

by adding certain amounts of tarhana, which is one of our traditional foods. Total coliform bacteria, total aerobic mesophilic bacteria, total yeast-mold counts and total lactic acid bacteria counts were performed periodically every day during fermentation. With the start of fermentation, an increase was observed in the total mesophyll aerobic bacteria count, yeast-mold count, and total LAB counts. However, a continuous increase in the number of microorganisms was observed in all trials. However, coliform bacteria have not been encountered in any trial.
Keywords: Tarhana, Shalgam beverage residues, Setik powder, Turnip radish powder, Microbial growth

1. Giriş

Gıda kaynaklarının sınırlı olması ve dünya nüfusunun her geçen gün hızla artması bu sınırlı kaynakların verimli ve etkin bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır (Bülbül, 2004). Bu açıdan bakıldığında gıda endüstrisinde açığa çıkan atık/artıklar çok önemi hale gelmiştir. Bu atık ve artıklar, hammaddeye ve işleme koşullarına bağlı olarak oldukça değerli bileşenleri içerebilmektedir. Bunlardan bazıları diyet lifi, protein, yağ, mineral maddeler, fenolik bileşikler ve karotenoitler gibi biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Ortaya çıkan bu artıklar hayvan yemi olarak kullanılabildiği gibi, önemli çevre kirliliğine de yol açabilmektedir. Bu atık ve artıkların imha edilmeleri için de yüksek miktarda enerji gerekmekte ve bunun sonucu olarak ekonomik kayıplar ortaya çıkabilmektedir. Ortaya çıkan bu sorunların giderilmesi amacıyla artıkların bir şekilde değerlendirilmesi, yalnızca çevre kirliliğinin azaltılması veya önlenmesi yönüyle değil, yeni endüstriyel ürünlerin üretilmesi ve böylece ekonomik olarak gelir elde edilmesi bakımından yararlar sağlayarak sorunların giderilmesine yardımcı olabilecektir (Yağcı vd., 2006). Özellikle besleyicilik değeri açısından tahıl kökenli gıdaların fermantasyonu ürüne kayda değer düzeyde faydalar sağlayacağı bildirilmektedir (Karakaya ve Kavas, 1999).

Suda çözünen vitaminler bakımından zengin bir içecek olan şalgam suyu, çeşitli amino asitler, fosfor, potasyum, kalsiyum, demir ve bazı mineraller bakımından da zengindir. (Kammerer vd., 2004; Canbaş ve Fenercioğlu, 1984). Tarhana, bileşiminde kullanılan buğday ununun aminoasit ve diyet lifi gibi bileşenlerin içeriğinin yetersiz kabul edilmesinden dolayı farklı ikame edici kaynakların kullanılması arayışına gidilmiştir.

Tarhana bitkisel ve hayvansal proteinlerin bir karışımı olup, Türkiye'ye özgü geleneksel gıdalardan biridir (Anonim, 2004). Tarhana üretimi birçok gelenek, görenek ve beslenme alışkanlıklarına bağlı olarak ülkeden ülkeye, yöreden yöreye değişir. Sabit bir tarhana üretim şekli olmamakla birlikte içerisine katılan ürünlerin çeşitliliğine bağlı olarak farklı tarhanalar üretilmektedir. Bileşimleri ve üretimleri farklı birçok tarhana çeşidi Türkiye'nin değişik bölgelerinde üretilmektedir. Değişik oranlarda tarhananın bileşiminde, ana unsur olarak yoğurt ve un yer almaktadır. Tuz, biber, soğan, domates, ekmek mayası, farklı baharatlar ve aroma maddeleri bu iki ana malzemeye ek olarak üretimde kullanılmaktadır (Koca ve Tarakçı, 1997).

Gıda kaynaklarının sınırlı olması ve son zamanlarda dünya nüfusunun her geçen gün hızla artması bu kaynakların verimli ve etkin bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır (Bülbül, 2004).

Bu çalışmada, insan sağlığı üzerine olumlu etkileri olan şalgam suyunun artıklarından olan setik (bulgur unu) ve şalgam turpundan elde edilen tozların geleneksel gıdalarımızdan olan tarhanaya belirli oranlarda ilavesinin tarhana fermantasyonu

sırasında mikrobiyal flora (Toplam koliform bakteri, TMAB, toplam maya sayımı ve toplam LAB) üzerine etkisi ele alınmıştır.

2. Materyal ve Metot

Tarhana üretiminde kullanılan buğday unu, yoğurt, soğan, domates salçası, kırmızı biber, maya, nane ve tuz Niğde ili piyasasındaki yerel marketlerden temin edilmiştir. Çalışmanın temelini oluşturan şalgam suyu artıklarını elde etmek amacıyla şalgam suyu Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Laboratuvarında üretilmiştir. Bu amaçla şalgam turpu, mor havuç ve diğer hammaddeler Adana'da şalgam suyu üretimi yapan "**AYRİS Tarım İnşaat Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti**" tarafından temin edilmiştir.

2.1. Şalgam Suyu Üretimi

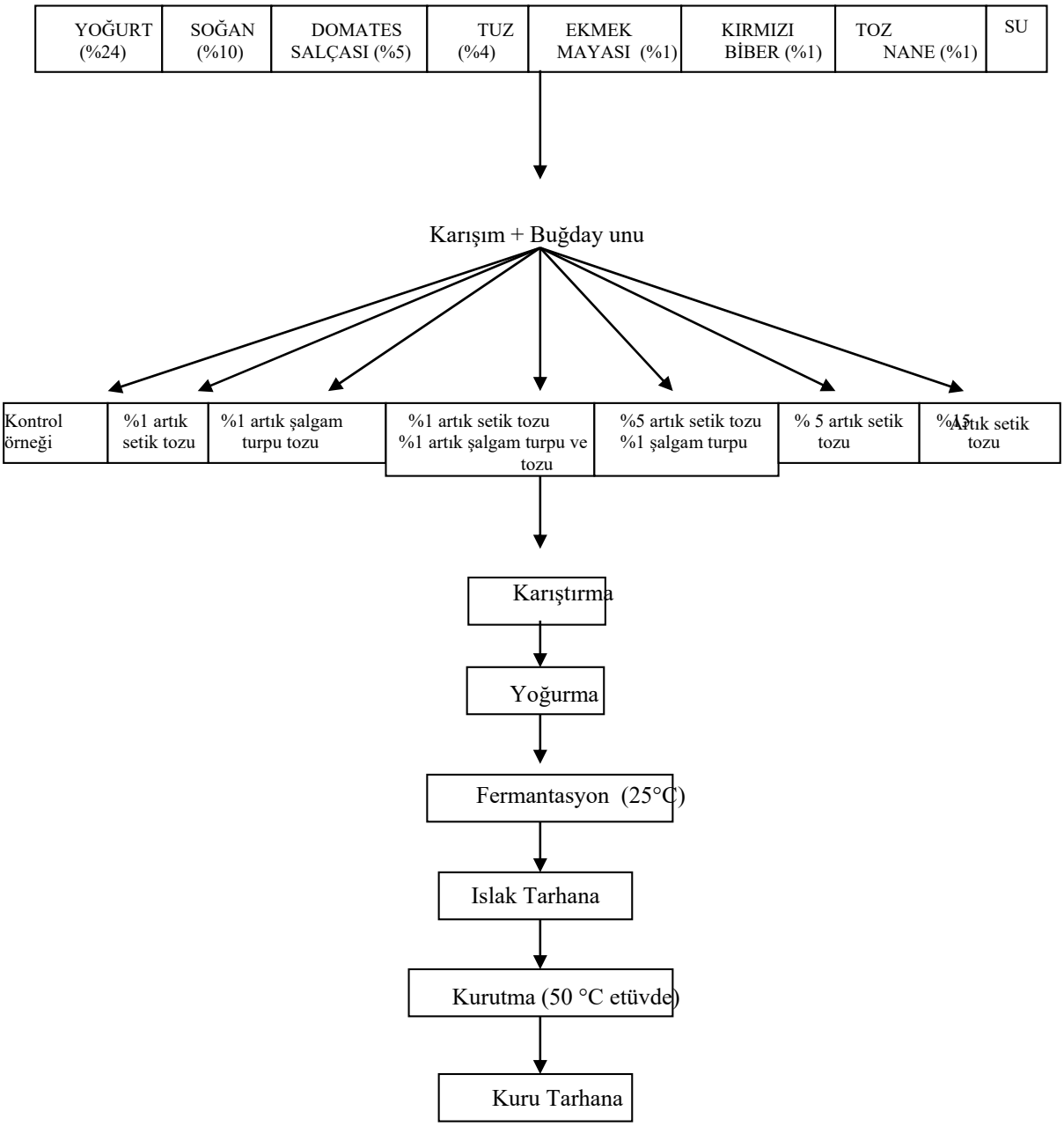
Geleneksel yöntemle şalgam içeceği üretilmiş olup, %3 bulgur unu, %0,2 tuz ve %0,2 ekşi maya karışımının üzerine içilebilir nitelikte su ilave edilerek yoğurulmuş ve hamur haline getirilmiştir. Birinci Hamur Fermantasyonu 3 gün boyunca 25°C'de bekletilmiş ve süre sonunda su ile estrakte edilmiştir. Fermantasyon süresince hamurda pH ve toplam asit gelişimi izlenmiştir. Elde edilen estrakta tuz, kara havuç, doğranmış şalgam ve su ilave edilerek II. fermantasyona bırakılmıştır. Denemeler iki paralelli olarak gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon işlemleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde sıcaklığı 25^{o}C olan bir odada gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon sonunda elde edilmiş olan şalgam suyu tüketilmek üzere ayrılmıştır. Fermantasyon sonucu geriye kalan şalgam suyu artıklarından olan setik ve şalgam turpu temizlenerek tarhana üretiminde kullanılmak üzere kurutuluncaya kadar -81^{o}C'de muhafaza edilmiştir. Tarhana üretimine başlamadan önce donuk kurutucuda setik ve şalgam turpu kurutulmuştur.

2.2. Tarhana Üretimi

Tarhana üretimi Duran (2017) ve Erdem (2008)'in bildirdiği yönteme göre gerçekleştirilmiştir ve gerektiğinde modifikasyonlar uygulanmıştır. Tarhana hamurunun hazırlanmasında; soğan, domates salçası, tuz, pul biber ve nane karıştırılarak homojenize edilmiş ve ardından 65°C 30 dakika ısıl işlem uygulanarak ardından 30°C'ye soğutulmuştur. Daha sonra derin bir kapta buğday unu, yoğurt, ekmek mayası, içilebilir nitelikte su ve bekletilerek soğutulan karışım ilave edilerek yoğurma işlemi 10 dk'da gerçekleştirilmiştir. Tarhana hamuruna ilave edilecek şalgam suyu artıkları 1000 g un üzerinden hesaplanarak denemeler kurulmuştur. %1 artık setik tozu (990 g un, 10 g artık setik tozu) A1 olarak, %1 artık şalgam turpu tozu (990 g un, 10 g artık şalgam turpu tozu) A2 olarak, %1 artık setik tozu ve %1 artık şalgam turpu tozu karışımı (980 g un, 10 g artık setik tozu ve 10 g artık şalgam turpu tozu) A3 olarak, %5 artık setik tozu ve %1 artık şalgam turpu tozu karışımı (940 g un, 50 g artık setik tozu ve 10 g artık şalgam turpu tozu) A4 olarak, %5 artık setik tozu (950 g un, 50 g artık setik tozu) A5 olarak ve %15 artık setik tozu (850 g un, 150 g artık setik tozu) A5 olarak isimlendirilmiş ve paralelleriyle birlikte 14 deneme kurulmuştur.

Elde edilen hamurlar plastik kapalı kaplara konularak, 25^{o}C'de fermantasyona bırakılmıştır. Fermantasyon periyodu boyunca periyodik olarak toplam koliform bakteri, TMAB, toplam maya sayımı ve toplam LAB sayımları gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon sonunda fermente tarhana hamuru kurutma tepsilerine ince bir şekilde

serilerek 50ºC'de 1 gün kurutulmuştur. Kurutulan tarhanalar öğütülmüş ve analizlerde kullanılmıştır.



Şekil 1. Geleneksel yöntem ile Tarhana üretimi

2.3. Mikrobiyolojik Analizler

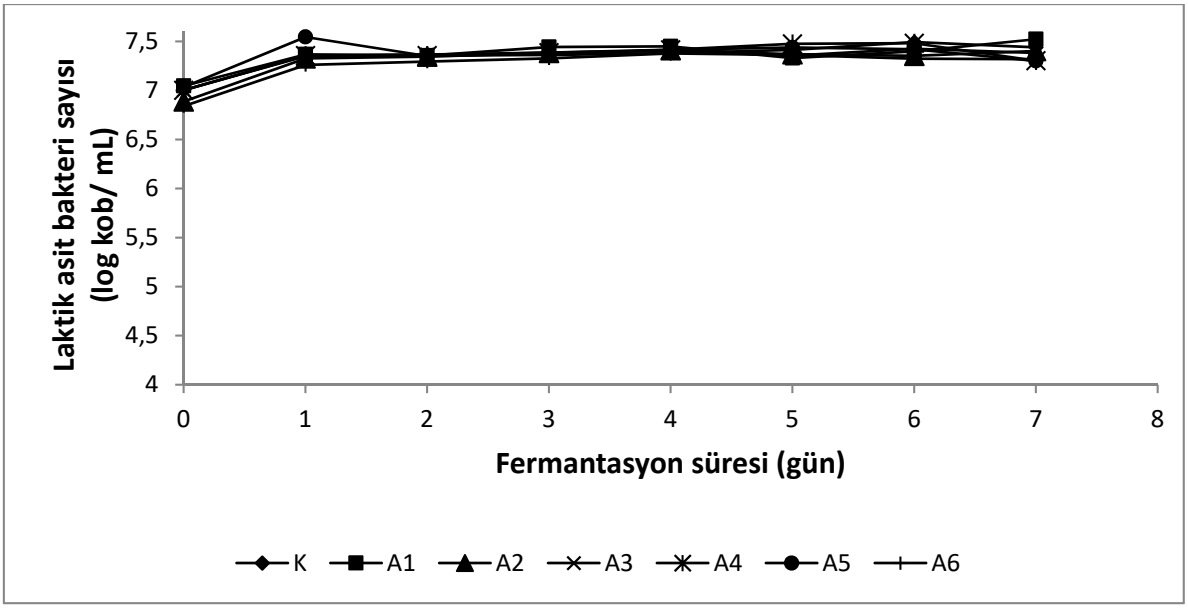
Mikrobiyolojik analizler yeni yoğrulmuş hamurdan ve fermantasyon boyunca örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir. Maya ve küf sayımları potato dekstroz agar (PDA) edilmiştir (Harrigan ve McCance, 1990; Halkman, 2005), toplam LAB sayımları MRS besiyerine (Halkman, 2005; Tangüler ve Erten, 2012), TMAB sayımı PCA besiyerine (Harrigan ve McCance, 1990), toplam koliform bakteri sayımı ise VRBA besiyerine tarhana örneklerinden hazırlanan dilüsyonlardan uygun olanları seçilerek yayma yöntemiyle ekimler yapılarak gerçekleştirilmiştir. 25°C'de 3-5 gün inkübasyona

bırakılmış ve sayımları gerçekleştirilmiştir (Harrigan ve McCance, 1990; Halkman, 2005).

3.Bulgular

3.1. Laktik Asit Bakterisi Sayısındaki Değişim

Denemelerde fermantasyon boyunca ortamda belirlenen LAB sayısı Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Fermantasyon boyunca ortamda bulunan LAB sayısı

Fermantasyonun 0.gününde ortamda bulunan LAB'nin sayısı 6,80 log kob/mL ile 7,10 log kob/mL arasında belirlenmiş olup, fermantasyonun başlamasıyla beraber LAB'nin sayısında hızlı bir artış gözlenmiştir. Fermantasyonun 0. gününde en yüksek LAB sayısı A5 denemesinde görülmüştür. Neredeyse tüm denemelerde fermantasyonun 4.gününe kadar artış gözlenmiştir ve en yüksek LAB sayısı 7. günde A1 örneğinde 7,50 log kob/mL olarak görülmüştür. Fermantasyon sonunda ise LAB'nin sayıları 7,28 log kob/mL ile 7,52 log kob/mL arasında bulunmuştur. Öte yandan, LAB'nin sayısı üzerine ilave edilen fermente bulgur unu ve şalgam turpu tozlarının önemli bir etkisi olmamıştır.

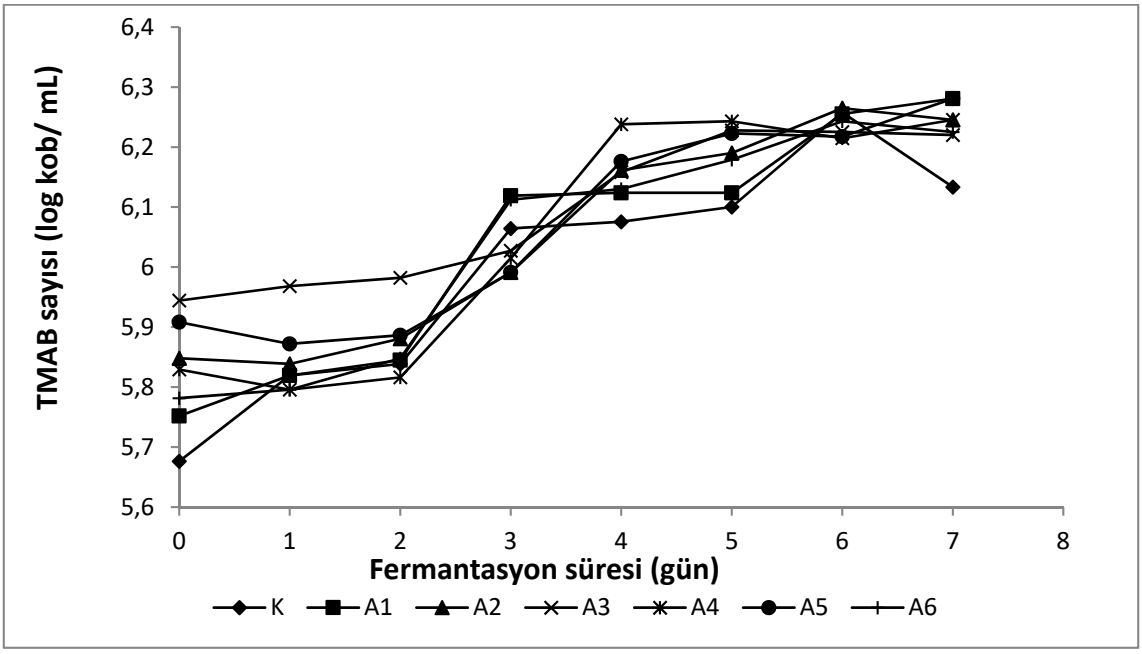
Değirmencioğlu vd. (2005) tarafından tarhanaya lezzet vermek amacıyla bazı yörelerde üretiminde kullanılan tarhana otunun (Echinophora sibthorpiana) fermantasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tarhana otu ilave edilmeyen tarhana hamurunun 4 gün fermantasyonu sonunda LAB sayısında azalma tespit edilirken, tarhana otu ilave edilen tüm tarhanalarda LAB sayısı 4 günlük fermantasyon süresi boyunca artış gösterdiği belirlenmiştir. Tarhana otu ilave edilen tarhana hamurlarındaki maya sayısında da fermantasyonun ilk 2 gününde artış, daha sonra başlangıçtakinden daha düşük seviyede maya tespit edilmiştir. Araştırıcılar tarhana otunun fermantasyon süresi boyunca LAB sayısında, fermantasyonun ilk 2 gününde de maya sayısında azalmayı önlediğini bildirmişlerdir.

Arslan-Tontul vd. (2018), yoğurt, kefir ve bunların karışımının kullanılmasıyla elde ettikleri yaş tarhanalarda fermantasyon süresince mikrobiyolojik değerleri incelemişler ve tarhanalarda LAB sayısını en çok 7,87 log kob/mL olarak bildirmişlerdir. Benzer şekilde Şimşek vd. (2012) tarafından ticari ve evde üretilen tarhanaları mikrobiyolojik özelliklerinin karşılaştırılmıştır. Fermantasyon sonunda ev tipi üretilen tarhanalarda LAB sayısı 6,52 log kob/mL olarak tespit edilirken, ticari tarhanalarda 7,76 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

Fermantasyon süresince denemelerde yapılan LAB sayımları, Gül (2010), Şimşek vd. (2012) ve Arslan-Tontul vd. (2018) ile uyumlu bulunurken, diğer çalışmalara göre daha yüksek düzeylerde saptanmıştır.

3.2. Toplam Mezofil Aerob Bakteri Sayısındaki Değişim

Fermantasyon boyunca belirlenen TMAB sayısı Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Fermantasyon boyunca ortamda bulunan TMAB sayısı

Fermantasyonun 0. gününde ortamda bulunan TMAB sayısı 6,68 log kob/mL (Kontrol) ile 5,95 log kob/mL (A3) aralığında gözlenmiş olup, fermantasyonun başlamasıyla beraber TMAB sayısında artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 3). Fermantasyon sonunda en düşük TMAB sayısı yine kontrol örneğinde 6,13 log kob/mL olarak belirlenmişken, en yüksek değer ile 6,29 log kob/mL ile A5 denemesinde belirlenmiştir. İlave edilen fermente bulgur unu ve şalgam turpu tozlarının TMAB sayısı üzerine etkisi önemsiz olmuştur.

Dağlıoğlu vd. (2002) konveksiyonel kurutma yöntemiyle elde edilen toz tarhanalarda TMAB sayısını 5,48 log kob/mL olarak bildirirken benzer şekilde Karagözlü vd. (2008) ise kurutulmuş tarhanalarda TMAB sayısını 5,83 log kob/mL olarak bildirmiştir. Aktaş vd. (2015), olgunlaşmamış buğday unlarının kullanılmasıyla üretilen tarhananın mikrobiyolojik özellikleri incelemiş ve TMAB sayısını en yüksek 6,29 log kob/mL olarak bildirmiştir.

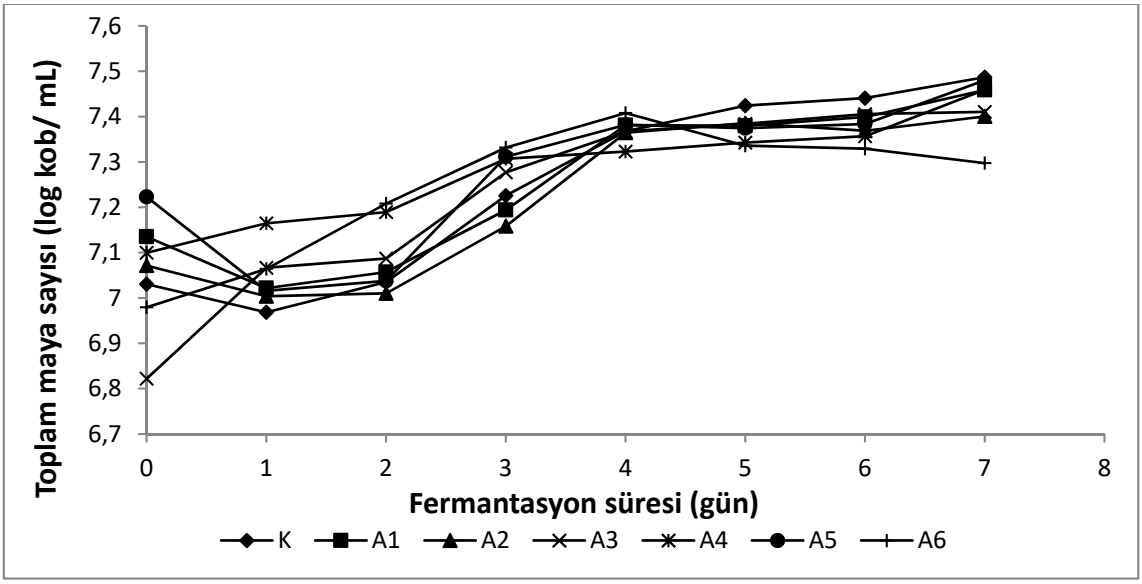
Gül (2010) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada TMAB sayısını 4,08-6,09 log kob/mL olarak bildirmiştir. Göncü (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise tarhana üretiminde un ve kırmızı mercimek unu beraber kullanıldığında, en yüksek TMAB sayısına ulaşıldığı ve bu değerin 2,19 log kob/mL olduğu bildirilmiştir.

Şahingil (2019) tarafından kefir ilave edilerek fermantasyona bırakılan tarhana cipsleri ve yoğurtla fermente edilen tarhana cipslerinin mikrobiyolojik özellikleri incelendiği bir çalışmada kefir içeren tarhana cipslerinde TMAB sayısı 8,47-8,94 log kob/mL olarak tespit edilirken, yoğurtla elde edilen tarhana cipslerinde bu değerin 7,43-7,95 log kob/mL aralığında olduğu bildirilmiştir. Arslan-Tortul vd. (2018) tarafından kefir, yoğurt ve her iki ürünün birlikte kullanılmasıyla elde edilen yaş tarhanalarda fermantasyon boyunca mikrobiyolojik sonuçlar incelenmiş TMAB sayısı 7,86 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen TMAB sayım sonuçları Aktaş vd. (2015) ile uyum gösterirken, Arslan-Tortul vd. (2018) ve Şahingil (2019) tarafından bildirilen sonuçlara göre düşük, diğer çalışmalara göre oldukça yüksek bulunmuştur.

3.3. Toplam Maya Sayısındaki Değişim

Fermantasyon boyunca ortamda belirlenen toplam maya sayıları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Fermantasyon boyunca ortamda bulunan toplam maya sayısı

Fermantasyonun 0. gününde en yüksek toplam maya sayısı A5 denemesinde ve en düşük A3 denemesinde görülmüştür. Fermantasyonun 0. gününde ortamda bulunan toplam maya sayısı 6,8 log kob/mL ile 7,2 log kob/mL aralığında belirlenmiş olup, fermantasyonun başlamasıyla beraber ilginç bir şekilde toplam maya sayısı A3, A4 ve A6 dışında düşmüş ve ardından artmaya başlamıştır (Şekil 4.). Fermantasyon sonunda en düşük toplam maya sayısı A6 örneğinde 7,25 log kob/mL olarak belirlenmişken, en büyük değer ise 7,48 log kob/mL ile Kontrol denemesinde belirlenmiştir. Öte yandan, toplam maya sayısı üzerine ilave edilen fermente bulgur unu ve şalgam turpu tozlarının önemli bir etkisi olmamıştır.

Göncü (2020) tarafından çeşitli mercimek unlarının ilavesiyle elde edilen tarhana denemelerinde mikrobiyolojik analizler incelenmiş olup, yarı yarıya un ve kırmızı mercimek unu kullanılan denemede en yüksek toplam maya sayısına ulaşılmış olup bu değer 2,19 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Dağlıoğlu vd. (2002)'nin çalışmasında konveksiyonel kurutma ile elde edilen tarhanalardaki mikroorganizma sayıları incelenmiş olup toplam maya sayısı 3,70 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Benzer şekilde Karagözlü vd. (2008) tarafından kurutulmuş tarhanalarda toplam maya sayısı 5,31 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

Aktaş vd. (2015)'nin olgunlaşmamış buğday unu ikamesiyle ürettikleri tarhana örneklerinde, buğday unu ikamesi arttıkça toplam maya sayısında artış gözlenmiş olup en yüksek toplam maya sayısı 5,92 log kob/mL olarak bildirilmiştir. Yine Şimşek vd. (2012) tarafından Uşak ilinde hem ticari hem ev yapımı olarak hazırlanan tarhanaların mikrobiyolojik özellikleri incelenmiş olup, ev tipi tarhanaların toplam maya sayısı 5,49 log kob/mL olarak tespit edilirken, ticari tip tarhanalarda bu değer 6,13 log kob/mL olarak bildirilmiştir.

Yaptığımız çalışmada belirtilen toplam maya sayısı, daha önce tarhanada yapılan çalışmalarda (Dağlıoğlu vd., 2002; Karagözlü vd., 2008; Şimşek vd., 2012; Aktaş vd., 2015; Göncü, 2020) bildirilen sonuçlara göre yüksek bulunmuştur.

3.4. Koliform Bakteri Sayısındaki Değişim

Yaptığımız çalışmada fermantasyonun başından sonuna kadar hiçbir denemede koliform bakteri izole edilmemiştir.

Şahingil (2019) tarafından kefir ve yoğurt ile fermente edilen tarhanalar mikrobiyolojik olarak incelenmiş olup, fermantasyon boyunca koliform bakteriye rastlanılmadığı bildirilmiştir. Benzer şekilde Çoşkun (1996) tarafından çeşitli illerden toplanan kurutulmuş tarhana örneklerinde koliform bakteriye rastlanmadığı bildirilmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada fermantasyon boyunca mikrobiyolojik sayım sırasında herhangi bir koliform bakteriye rastlanmadığı için yapılan benzer çalışmalar ile uyum sağlamaktadır.

4.Sonuç

Farklı oranlarda şalgam suyu artıklarının Tarhanada kullanarak mikrobiyal flora üzerine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, ilave edilen fermente tozların fermantasyon başlangıcında önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, fermantasyonun başlamasıyla birlikte mikroflorada genellikle artış meydana gelmiş ve maksimum noktaya ulaşıldığında genellikle düşüşler gözlenmiştir. Ayrıca, fermantasyon boyunca toplam koliform bakteri tespit edilememiştir. Bununla beraber, tarhana üretiminde un yerine ikame olarak farklı oranlarda fermente şalgam turpu tozu ve setik tozu ilavesinin mikrobiyal florayı önemli derecede etkilemediği tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeni ise ilave edilen artık tozların miktarlarının tarhananın genel bileşimi, rengi, aroması ve duyusal özellikleri üzerindeki etkisi düşünülerek çok düşük oranlarda kullanılmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Öte yandan artık ürünlerin değerlendirilmesi ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesi bakımından önem taşımaktadır. Farklı oranlarda artık ürünlerin tarhanada kullanılarak kimyasal ve duyusal özelliklerine etkilerini incelemek üzere çalışmalar yapılmalıdır. Bu amaçla, laboratuvarımızda ilave edilen atık tozların tarhananın bileşimi, besleyici nitelikleri, aroma maddeleri, mineral maddeler ve ayrıca duyusal kalitesi üzerine etkisi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.

Teşekkür

Hammadde desteğinden dolayı AYRİS Tarım İnşaat Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasına teşekkür ederiz.

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi birimine bu çalışmayı finansal olarak desteklediğinden dolayı teşekkür ederiz (Proje No: TGT 2020/9-BAGEP).

Kaynaklar

- Aktaş, K., Demirci, T. and Akın, N. (2015). Chemical Composition and Microbiological Properties of Tarhana Enriched With The Immature Wheat Grain. Journal Food Processin Preservation, 39(6) pp. 3014-3021.
- Anonim. (2004). TS 2282 Tarhana Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Arslan Tontul, S., Mutlu, C., Candal, C. And Erbaş, M. (2018). Microbiological and Chemical Properties of Wet Tarhana Produced By Different Dairy Products. Journal Food Science Technology, 55(12), pp. 4770-4781.
- Bülbül, H.S. (2004). Çocuk Beslenmesinde Demirin Yeri ve Önemi. Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi**,** 13(12), ss. 446-450.
- Canbaş, A. ve Fenercioğlu, H. (1984). Şalgam Suyu Üzerinde Bir Araştırma. Gıda**,** 9(5), ss. 299-286.
- Çakıroğlu, F.P. (2007). Geleneksel Tarhananın Modern Yolculuğu. 38. ICANAS Uluslararası Asya ve Kuzey Afrika Çalışmaları Kongresi, 10-15 Eylül/Ankara, Bildiriler Kitabı, I. Cilt, ss. 349-360.
- Çoşkun, F. (1996). Trakya'nın Değişik Yörelerinde Üretilen Ev Tarhanalarının Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dağlıoğlu, O., Arıcı, M., Konyalı, M. and Gümüş, T. (2002). Effects of Tarhana Fermentation and Drying Methods on the Fate of Escherichia coli O157: H7 and Staphylococcus aureus, Europe Food Research and Technology, 215(6), pp. 515-519.
- Değirmencioğlu, N., Göçmen, D., Dağdelen, A. and Dağdelen, F. (2005). Influence of Tarhana Herb (Echinophora sibthorpiana) on Fermentation of Tarhana, Food Technology and Biotechnology, 43(2), pp. 175-179.
- Göncü, A. (2020). Tarhana Üretiminde Farklı Mercimek Unları ve Boza Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gül, T. (2010). Bayat Ekmeklerin Tarhana Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Halkman, B. D. (2005). The Effects of Radiation Processing on Microorganisms in Foods, The Journal of Food, 30(6).
- Harrigan, W. and McCance, M.E. (1990). Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology, Academic Press.
- Kammerer, D., Carle, R. and Schiber, A. (2004). Characterization of Phenolics Acids in Black Carrots (Daucus carota cpp. sativus var. atrorubensa Alef.) By High Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry, 18(12), pp. 1331-1340.

- Karagözlü, N., Ergönül, B. and Karagözlü, C. (2008). Microbiological Attributes of Instant Tarhana During Fermentation and Drying. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 14(6), pp. 535-541.
- Karakaya, S. ve Kavas, A. (1999). Antimutagenic Activities of Some Foods. Journal of The Science of Food and Agriculture, 79(2), pp. 237-242.
- Koca, A.F. ve Tarakçı, Z. (1997). Tarhana Üretiminde Mısır Unu ve Peynir Altı Suyu Kullanımı. Gıda**,** 22(4), 287-292.
- DPT. (2001). DPT Müsteşarlığı İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü Ulusal Gıda ve Beslenme Stratejisi Çalışma Grubu Raporu, Ankara, ss. 87.
- Özçelik, B. (2008). Fonksiyonel Gıdalar ve Sağlık: Yeni Ürün Tasarımları. İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, http://www.food.itu.edu.tr/Fonksiyonel_gida_BO.pdf . (22.08. 2008).
- Şahingil, D. (2019). Microbiological, Chemical Compositions and Antioxidant Capasity of Tarhana Chips Fermented With Kefir. Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology, 20(4), pp. 495-502.
- Şimşek, Ö., Özel, S. ve Çon, A. (2012). Ev ve İşletme Tipi Uşak Tarhanası Hamurlarında Fermantasyon Sürecine Ait Mikrobiyolojik ve Kimyasal Özelliklerin Karşılaştırılması. Gıda, 37(6), ss. 341-348.
- Tangüler, H. and Erten, H. (2012). Occurrence and Growth of Lactic Acid Bacteria Species During The Fermentation of Shalgam (Şalgam), A Traditional Turkish Fermented Beverage, Food Science and Technology, 46(1), pp. 36-41.
- Yağcı, S., Altan, A., Göğüş, F. ve Maskan, M. (2006). Gıda Atıklarının Alternatif Kullanım Alanları, Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu, ss. 499-502.

GEOLOGICAL, GEOMATICS AND MINING ENGINEERING

Алматының сейсмикалық жағдайындағы ісінгіш топырақтардың орнықтылығын зерттеу әдістері

Сұлтан Айдана Дастанқызы, Шахмов Жанболат Ануарбекұлы
Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ
aydana.sultan2016@gmail.com

Реферат: Бұл мақалада Алматының сейсмикалық жағдайларына байланысты ғимараттар мен басқа да құрылыстарды жобалауда, салуда топырақтың сапасына мән беру және ісінгіш топырақтарда орындалуы тиіс жұмыстар көрсетілген.
Кілт сөздер: жер сілкінісі, сейсмикалық коэффициенттер, ісінгіш топырақ, қауіпсіздік коэффициенті, сейсмикалық аумақ

1. Кіріспе

Құрылыс саласы Қазақстан Республикасы экономикасының белсенді дамып келе жатқан салаларының бірі болып табылады және елдің және өңірлердің әлеуметтік-экономикалық дамуына елеулі әсер етеді.

Көптеген адамдар үйді салып бастаған кезде құрылыстың негізі іргетас деп ойлайды. Алайда, іс жүзінде іргетасқа тірек құрылымының функциясы жүктелген, ол үстіңгі құрылымдардың барлық жүктемелерін қабылдайды және осы жүктемелерді негізге береді. Құрылыстың негізі топырақ массивтері болып табылады. Жерді сатып алғанда, топырақтың жағдайы мен сапасына үлкен мән беруіміз қажет. Топырақтың табиғаты туралы уақытында ескерілмеген факт үйдің шамадан тыс шөгуінен бастап, оның қозғалысы мен топырақ тығыздығының маусымдық өзгеруіне байланысты толық бұзылуына әкелуі мүмкін.

Жер сілкінісі салдарының аса ауыр түрлері ғимараттар мен үйлерді сейсмикалық күшейту бойынша жұмыстар жер сілкінісі қауіпті ескерусіз жүргізілетін құрылыс пен ғимараттарда пайда болады.

Жұмыстың мақсаты. Алматының сейсмикалық жағдайларына байланысты топыраққа және сапасына мән беру керек. Құрылыста топырақ дұрыс таңдалмаған жағдайда оның қозғалысы мен топырақ тығыздығының маусымдық өзгеруіне байланысты үйдің бұзылуына дейін әкелуі мүмкін.

Әдеби шолу.

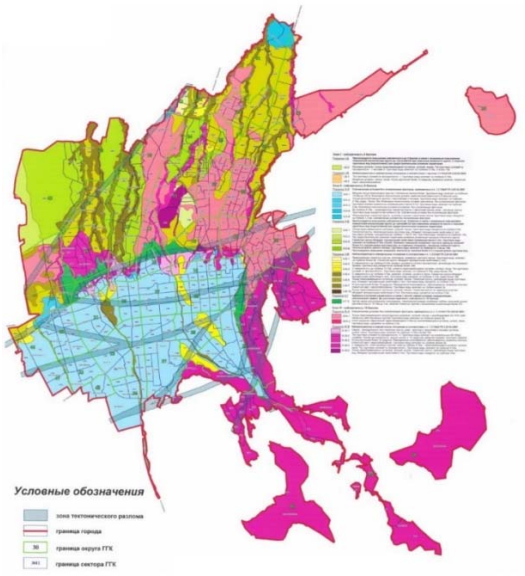
Қазақстан Республикасының айтарлықтай жер көлемі сейсмикалық аймақта орналасқан. Соның ішінде таулы аймақта орналасқан Алматы – еліміздегі сейсмикалық ең қауіпті қала. Мегаполисте жылына 400-ден астам жер сілкінісі болып тұрады. [1]

Жер сілкінісінің жойқын күші оның әсерінен болатын апаттары көпшілікке мәлім. Өйткені Қазақстанның 450 мың шаршы километр аумағында жер сілкіну қауіпі бар. Бұл аймақта 6 миллионнан астам халық тұрады, 27 қала, 400-ден астам елді мекендер бар. Еліміздің 40 пайызға жуық өндірістік әлеуеті осы аймақта шоғырланған. [1]

Алматы және оның айналасы Алматы облысының сейсмикалық белсенді ауданына, Қазақстанның оңтүстік-шығысындағы 9 балдық аймаққа жатады. Ең күшті жер сілкіністері: Кемино-Шу (20 маусым 1936), Шелек (30 қараша 1967), Сары-Қамыс (5 маусым 1970), Жамбыл (10 мамыр 1971), эпицентрдің географиялық орналасуы бойынша аталған. [1]

Алматы қаласы сейсмикалық қауіпті аймақтардың бірі болғандықтан ғимараттар мен құрылыстарды жобалау, салу және қайта конструкциялау кезіндегі сейсмикалық қарсылыққа талдау және оларды нығайту жөніндегі және де тұрғындарды эвакуациялау іс-шараларына аса мән бергеніміз жөн. [2]

Алматы қаласының сейсмикалық микро аймақтандыру картасы соңғы рет 1983 жылы жасалған болатын. Ол картада аймақтардың қауіптілігі 8 балдық төзімділікпен есептелген. 40 жылға тарта уақытта, қала аумағы үлкейіп, жаңа биік ғимараттар көбейді. Сейсмология институты картаның жаңа нұсқасын қалаға қосылған екі ауданды ескере отырып әзірлеген. Жаңа картада қаланың бүкіл аумағы 9-10 балдық аймақтарға бөлінген. Алматы қаласының аумағында инженерлік-геологиялық жағдайлар бойынша шектеу аймақтарының картасы (топырақ түрлері мен сынықтар) төмендегі суретте көрсетілген.



1-сурет. Алматы сейсмикалық аудандастыру картасы

2. Материалдар мен әдістер

Топырақтың ерекше жағдайлары - шөгу, қопсыту, мәңгі мұз, тұздану, ісіну, әлсіз, сусымалы, қатты сығылатын топырақтар және т.б. болып табылады. Сондықтан, осы жағдайларда құрылыстың ең сенімді және үнемді әдістерін білу өте маңызды.[8]

Сейсмикалық аймақтарда ғимараттар мен құрылыстарды жобалау кезінде мыналарды ескеру қажет:

- құрылыс аймағының сейсмикалық қауіптілігі;

- құрылыс алаңының топырақ жағдайларының түрі;

– құрылыс алаңының сейсмикалық қауіптілігі.

Құрылыс аймақтарының сейсмикалық қауіптілігін Қазақстан Республикасының аумағын жалпы сейсмикалық аймақтандыру карталары бойынша немесе ҚР ҚН EN 998-1:2004/2012 ұлттық қосымшасында келтірілген елді мекендердің тізімі бойынша айқындаған жөн. [3]

Құрылыс алаңдарының сейсмикалық қауіптілігін сейсмикалық шағын аймақтандыру карталары бойынша немесе сейсмикалық шағын аймақтандыру картасы болмаған кезде құрылыс аймағының сейсмикалық қауіптілігіне және құрылыс алаңының топырақтық жағдайларының типі туралы деректерге сүйене отырып айқындаған жөн. [3]

Құрылыс алаңы мен топырақ негізінің құрамы, әдетте, жер сілкінісі кезінде топырақтың сұйылтылуынан немесе тығыздалуынан туындаған топырақтағы сынықтардың, беткейлердің тұрақсыздығының және қалдық шөгінділердің пайда болу мүмкіндігін болдырмауы тиіс. Топырақты зерттеу және геологиялық ізденістер құрылыстың жауапкершілік класына және құрылыстың ерекше жағдайларына байланысты сейсмикалық әсердің параметрлерін айқындау үшін жеткілікті көлемде орындалуы тиіс. [3]

Сейсмикалық әсер ету параметрлеріне жергілікті топырақ жағдайларының әсерін бағалау үшін алаңдар 3.1-кестеде келтірілген және төменде сипатталған стратиграфиялық профильдермен және параметрлермен сипатталатын A, B, C, D және F типтеріне топырақ жағдайлары бойынша жіктелген. [3]

Алаң көлденең толқынның орташа жылдамдығының мәніне $v_{s,30}$ қарай жіктелуі тиіс. Болмаса, N_{SPT} мәні пайдаланылуы керек.

Көлденең толқынның орташа жылдамдығы $v_{s,30}$ өрнекке сәйкес есептелуі керек:

$$v_{s,30} = \frac{30}{\sum_{i=1,N} \frac{h_i}{v_i}} ,$$

мұндағы h_i және v_i -қалыңдығы (метрмен) және көлденең толқынның таралу жылдамдығы (ығысу деформациясының деңгейі 10^{-5} немесе одан аз) і формация немесе жоғарғы 30 метрлік топырақ қалыңдығында N қабаттарының жалпы саны бар қабат үшін. [3]

Кесте 3.1 - Топырақ жағдайларының түрлері

Түрі	Стратиграфиялық профильдің сипаттамасы	Параметрлер		
		$v_{s,30}$, м/с	N_{SPT} , соққы/30 см	c_u , кПа
A	Жер бетіндегі 5 м-ден аспайтын әлсіреген материалдарды қамтитын тасты және басқа да тас тәрізді геологиялық формациялар.	> 800	-	-
B	Тереңдігі бойынша механикалық қасиеттердің біртіндеп артуымен сипатталатын өте тығыз құм, қиыршық тас немесе өте қатты	360 – 800	> 50	> 250

	саз, қалыңдығы бірнеше ондаған метрге дейін.			
C	Қалыңдығы бірнеше ондағаннан жүздеген метрге дейін тығыз немесе орташа тығыздықтағы құм, қиыршықтас немесе қатты саздың терең шөгінділері.	180 – 360	15 – 50	70 – 250
D	Бөлінбеген және орташа байланыстырылған топырақтың шөгінділері (кейбір жұмсақ қабаттармен немесе оларсыз) немесе негізінен жұмсақ, тұрақты байланысқан топырақтар.	< 180	< 15	< 70
E	C немесе D типті және қуаты 5 м-ден 20 м-ге дейінгі v_s жылдамдығының шамасы бар беткі аллювиалды қабаттан тұратын топырақ профилі, v_s > 800 м/с қатты жыныспен.			
S_1	Иілгіштік индексі жоғары (PI > 40) жұмсақ саздан/балшықтан жасалған немесе қуаты кемінде 10 м қабаты бар және суға қаныққан шөгінділер.	< 100 (шамамен)	-	10 – 20
S_2	Топырақты сұйылтуға қабілетті шөгінділер, тұрақсыз саздар немесе A – E немесе S1 типтеріне енгізілмеген кез келген басқа да топырақ профильдері.			

Топырақтың S1 немесе S2 бір немесе екі түрінің болуымен сипатталатын топырақ жағдайлары бар алаңдар үшін сейсмикалық әсер ету параметрлерін анықтау үшін арнайы зерттеулер талап етіледі. Топырақ жағдайларының осы түрлері үшін, атап айтқанда S2 түрі үшін сейсмикалық әсер ету кезінде топырақтың жарамсыз болып қалу мүмкіндігін ескеру қажет. [3]

Жер сілкінісі кезінде тағы бір маңызды қасиет – ол топырақтың орын айыстыруы. Егер де арнайы арнлаған зерттеулер нәтижелерді көрсетпей жатса, онда топырақтың есептік орын ауыстыруын көрсету қажет d_g. Ол топырақтың есептік үдеуіне байланысты болады және келесі теңдеу бойынша анықталады:

$$d_g = 0{,}025 \cdot a_g \cdot S \cdot T_C \cdot T_D$$

Мұнда a_g- топырақтың есептік үдеуі, S топырақтың сейсмикалық қаситеттеріне байланысты еселеуіш, T_C спектральдік үдеу графикіндегі тұрақты бөлігіндегі периодтың максималды шамасы, T_D орын ауыстырудағы спектр реакциясының тұрақты орын ауыстыруының бастапқы диапазоның көрсететін период мәні. [11]

Қазақстан Республикасының мүмкін болатын сейсмикалық қауіптілігі әртүрлі ықтимал сейсмикалық қауіптілігі бар аймақтар бөлінген жалпы сейсмикалық аймақтандыру (ЖСА) карталарының жиынтығымен сипатталады. [4][10]

Аумақтардың сейсмикалық қауіптілігін бүтін баллмен сипаттайтын ЖСА карталары анықтауға мүмкіндік береді:

- болжанатын жер сілкіністерінің мүмкін болатын макросейсмикалық салдарын бағалау;

- ел өңірлерінің дамуын олардың сейсмикалық қауіптілік дәрежесін ескере отырып жоспарлау;

- ел немесе өңір ауқымында сейсмикаға қарсы іс-шараларды жүргізуге арналған шығындарды жоспарлау;

- нақты құрылыстарды жобалаудың жалпы тұжырымдамасын қалыптастыру. [4]

Топырақты зерттеу.

Топырақтың параметрлерін анықтау үшін мамандар қажетті жабдықтарды қолданады және келесі жұмыстарды орындайды:

Топырақты зертханалық зерттеу. Топырақтың физика-механикалық қасиеттерінің нәтижелерін тездету үшін **АСИС** сияқты заманауи құрылғылар қолданылады. (2-сурет) Олардың көмегімен олар әртүрлі құрамдағы топырақтың жүктемелерге қалай әсер ететінін (мерзімді немесе тұрақты), әсер тоқтатылғаннан кейін не болатынын және т.б. анықтайды. Зертханалық зерттеулер әртүрлі материалдармен жүзеге асырылады, және бұл жұмыстар көбінесе тікелей жерде іске асырылады.



2-Сурет. АСИС лабораториялық комплексі.

Топырақты далалық сынау. Негізгі ерекшелігі - толығымен табиғи жағдайда жүргізілетіндігі болып табылады. Негізінен қатып қалмайтын топырақтар үшін қолданылады. Осындай әрекеттерді қолдана отырып, келесі сипаттамалар анықталады: деформацияға ұшырау мүмкіндігі, беріктігі, меншікті салмағы, құрамы және т.б. процесте арнайы жабдық қолданылады: зондтар (динамикалық, статикалық), пресс-өлшеуіш (пышақ/радиалды), мөр. Соңғысы әсіресе көп қабатты немесе жер асты құрылымдарын салу алдында зерттеу жүргізу кезінде сұранысқа ие. Қазақстанда мұндай қызметті "АлматыГеоЦентр"компаниясы жасайды.

Дилатометр тесті.

Дилатометриялық сынақтар-бұл шегіну сынағы, яғни олар жұмыстың ұзақтығы мен құнын едәуір төмендететін жетекші ұңғыманы бұрғылауды қажет етпейді, сонымен қатар топырақтың табиғи пайда болу жағдайында тұтастығының

минималды бұзылуын зерттеуге мүмкіндік береді. Дилатометр жүзін жаншу статикалық зондтау қондырғысының көмегімен (ең жоғары тереңдікке жету үшін ең жақсы нұсқа болып табылады), сондай-ақ бұрғылау қондырғысын пайдалана отырып жүргізілуі мүмкін.

Дилатометрді негізінен мына жағдайларда қолданады. Олар: тығыздықты бақылау; бүйірлік жүктememен қадаларды жобалау кезінде жылжымалы бетті анықтау; топырақтың шоғырлануын бақылау; Plaxis параметрлері (іргетас жұмыстарына арналған арнайы бағдарлама).

Құм, тұнба, саз (ұсақ бөлшектер) үшін қолданылады. Мембрана D = 60 мм. Қиыршықтас = 0,5 м қабаттарынан өтуі мүмкін. Өте берік, әртүрлі жыныстарға ене алады (пышаққа рұқсат етілген жүктеме 25 т). Балшық үшін: Cu = 2-4 кПа-дан 1 МПа-ға дейін (MARLS).

Коэффициент: M = 0,5-тен 400 МПа-ға дейін.

Жеткілікті итергіш күш болған жағдайда тығыз жыныстарға тез және оңай енеді (мысалы, база ретінде 20 тонна жүк көлігін пайдаланған кезде).

Сейсмикалық дилатометр келесідей артықшылықтары бар:

- Кез келген сейсмикалық талдаудың орындалуын қамтамасыз етеді.
- Заманауи стандарттардың талаптарына толық жауап береді.
- G гамма диаграммасын құру.
- Пайдалану қарапайымдылығы.
- Тестті іске қосу уақыты маңызды емес.
- Сигналды күшейту және цифрландыру тереңдікте жүзеге асырылады.

Топырақтың көтергіштігін анықтау.

Топырақтың көтергіштігін анықтаудың жартылай эмпирикалық әдісі

Іргетастың астындағы топырақтың есептелген жүк көтергіштігін анықтау үшін далалық сынақ әдістерін қолдануға болады, соның ішінде мысалы, прессиометриялық сынақ.

Сынаудың прессиометриялық әдістерін пайдалану кезінде іргетастың астындағы R_d топырағының жобалық көтергіштігі тік жүктеме кезінде топырақтағы шекті қысыммен келесі сызықтық тәуелділікпен байланысты екенін ескеру қажет:

$$R_d \ / A' = \sigma_{v,o} \ + \text{kp} *_{le} \quad ,$$

Мұндағы,

k - көтеру қабілетінің коэффициенті;

$\sigma_{v,o}$ -бастапқы толық тік кернеу;

p $*_{le}$ -жобалық нақты эквивалентті шекті қысым (прессиометриялық сынақтан);

k көтеру коэффициентінің мәні топырақтың түріне, тереңдеуіне және іргетастың пішініне байланысты 0,8-ден 3,0-ге дейін алынады.

Есептелген нақты эквивалентті шекті қысым (p $*_{le}$) толық шекті қысымнан (p $*_{l}$) алынады, ол p_l шекті мәні мен сынақ тереңдігіндегі p_0 тыныштықтағы

топырақтың көлденең қысымы арасындағы айырмашылық ($p_l - p_0$) ретінде анықталады; p_0 мына формула бойынша анықталады

$$p_0 = K_0 \, q' + u \quad ,$$

мұндағы, K_0 - тынығу кезіндегі топырақ қысымының коэффициенті;

q' - топырақтың нәтижелі артық қысымы;

u - судың кеуек қысымы. [5]

Іргетастың топырақтарын зерттеу болжамды жұмыстарға сәйкес топырақ жай-күйінің сипаттамасын қамтамасыз етуі және жобалаудың барлық сатыларында геотехникалық параметрлерге бағалау жүргізу үшін негіз белгілеуі тиіс.

Алынған ақпарат мыналарды бағалауы керек:

- жобаланған құрылысты және рұқсат етілген тәуекел деңгейін ескере отырып, таңдалған құрылыс алаңының жарамдылығы;

- құрылыстың қысымынан немесе құрылыс жұмыстарынан туындаған топырақтың деформациясы, сондай-ақ деформацияның кеңістікте таралуы және олардың одан әрі дамуы;

- шектеулі күйге сәйкес қауіпсіздік (яғни шөгінділер, топырақты қопсыту, оны фильтрация ағынымен көтеру, тасты және тассыз топырақтардың ығысуы, қадалардың бойлық иілуі және т.б.);

- құрылысқа топырақтан берілетін жүктемелер (яғни қадаларға бүйірлік қысым) және жобалау мен құрылыс кезінде анықталатын осы жүктеменің шекті мәні;

- іргетас салу әдістері (яғни, шұңқырдан өту және қадаларды батыру, дренаж мүмкіндігі бар топырақтың қасиеттерін жақсарту);

- іргетастарды тұрғызу жұмыстарының реттілігі;

- құрылыстың қоршаған ортаға әсері;

- кейбір қажетті қосымша құрылымдық шешімдер (яғни, шұңқырдың қабырғаларын бекіту, якорь, қиылысатын қадаларды орнату);

- құрылыс жұмыстарының қоршаған ортаға әсері;

- құрылыс алаңы шегіндегі және оның айналасындағы топырақтың ластану түрі мен дәрежесі;

- қоршаған ортаның ластануына қарсы іс-шаралардың тиімділігі немесе ластануды жою. [6]

Ісіну топырақтарынан тұратын негіздерді жобалау кезінде мыналарды ескеру қажет:

- жер асты сулары деңгейінің көтерілуіне немесе инфильтрацияға байланысты бұл топырақтардың ісінуі - өндірістік немесе жер үсті суларымен топырақты ылғалдандыру;

- аумақты игеру және асфальттау кезінде буланудың табиғи жағдайларының бұзылуына байланысты шектеулі тереңдік аймағында құрылымдардың астына ылғалдың жиналуына байланысты ісіну;

- су-жылу режимінің өзгеруіне байланысты аэрациялық аймақтың жоғарғы бөлігіндегі топырақтың ісінуі және кішіреюі (маусымдық климаттық факторлар)-жылу көздерінің әсерінен кебудің салдарынан шөгу. [7]

3. Нәтижелер

Сейсмикалық жағдайлардағы сазды топырақ, дәлірек айтсақ, ылғалды сазды топырақ құрылыстың ең нашар нұсқасы болып саналады. Сазды топырақ ісінгіш болып келеді. Ісінген топырақтың қысымы жоғары болғаны соншалықты, ол іргетасты да, ғимаратты да бұзады.

Топырақ ортасының физикалық-механикалық жай-күйіне және ғимарат пен құрылыстың тірек конструкцияларына байланысты зерттеу объектісі негізінен осылай бағалануы мүмкін:

- топырақ негізі мен тірек конструкциялары есептік уақыт ішінде беріктік пен сенімділікті қамтамасыз ету жөніндегі нормативтік талаптарға толық жауап берген кезде пайдалануға жарамды;

- беріктігі мен сенімділігінің нормативтік талаптарын қамтамасыз ету үшін шығындары объектінің бастапқы құнының 25% - на дейін құрайтын жөндеу-қалпына келтіру жұмыстарын немесе күшейтуді орындау қажет болған жағдайда 1-санаттағы шектеулі жарамды;

-жалпы шығындар зерттеу объектісі құнының 30% - дан 50% - ға дейін құрайтын 2-санаттағы шектеулі жарамды;

- объектіні оңалтуға арналған жалпы шығындар зерттеу объектісі құнының 50% - дан 85% - на дейін құрайтын 3-санаттағы шектеулі жарамды;

-топырақ негізі мен тірек конструкциялары жөндеу-қалпына келтіру жұмыстарының үлкен көлемін орындауды немесе зерттеу объектісі құнының 85% - дан асатын жалпы шығындармен күшейтуді (реконструкциялауды) талап еткен кезде пайдалануға жарамсыз. [9]

4. Қорытынды

Қорытындылай келе, жер сілкінісі қауіпті аймаққа ғимараттар салудан бұрын оның неше қабаттан тұратынына, ол ғимарат жер сілкінісіне төзе алады ма соны ескеру қажет.

Құрылыс жұмыстарын жүргізгенде, тұрақты кеңею жағдайында ғимараттардың сейсмотөзімділігіне әрқашан да мән беру қажет, себебі жер сілкінісі кезінде халықтың өміріне қатер туындауы құрылысты монтаждаудың бастапқы кезеңіне байланысты болып келеді. Жер сілкінісі болған кезде ғимараттар мен құрылыстар арасында аман-сау қалу үшін, азаматтарға сейсмоқауіпті аймақтардағы құрылыс жағдайы туралы көбірек білулері қажет.

Сейсмикалық қауіпті аймақтарда ғимараттар мен үймереттердің сенімділігін қамтамасыз ету бойынша аналитикалық және эксперименталды зерттеулер

мұқият түрде жүргізілуі керек. Топырақ негізі сенімділігін бірнеше әдістермен салыстыра тексеру керек. Сонда ғана адмадар мен құрылыс қауіпсізідігі қажетті деңгейде қамтамасыз етілуі мүмкін.

Ұсынымдар

Кітаптар/Нормалар

- Сейсмическая история Алматы, А. Нурмагамбетов, Алматы 1999ж97-бет7,
- СНиПВ.1.2-4-98. Строительство в сейсмоопасных районах Алматы. 1998. – 128с.
- ҚР ЕЖ EN 1998-1:2004/2012 Сейсмикаға төзімді конструкцияларды жобалау
- НТП РК 08-01.1-2012 Проектирование сейсмостойких зданий и сооружений. Часть. Общие положения. Сейсмические воздействия
- НТП РК 07-01.4-2012 Геотехническое проектирование. Часть. Основы геотехнического проектирования
- СП РК EN 1997-2:2007/2011. Геотехническое Проектирование. Часть 2. Исследования и испытания грунта
- СН РК 5.01-03-2013 Свайные Фундаменты
- ГОСТ 24143—80 Грунты. Методы лабораторного определения характеристик набухания и усадки.
- СП 31-114-2004. Правила проектирования жилых и общественных зданий для строительства в сейсмических районах.
- НТП РК 08-05.1-2013 Проектирование оснований и фундаментов зданий и сооружений в сейсмических районах
- СП РК EN 1998-1:2004/2012 Проектирование сейсмостойких конструкций

Волластониттин кристаллдарынын морфологиясы, гранулометриялык курамынын анын негизиндеги керамиканы алуудагы синтеринг кинетикасына таасири

Б.М. Боркоев, К.Т. Салиева
Кыргыз-Түрк «Манас» университетинин химиялык инженерия бөлүмү, Бишкек шаары
bakyt.borkoev@manas.edu.kg, e-mail: kalipa.salieva@manas.edu.kg

Abstract: Волластонит - бул баалуу, кээде уникалдуу, физикалык-химиялык, физико-механикалык жана жылуулук касиеттеринин комплекси бар материал. Бул спецификалык өзгөчөлүктөр минералдын ички түзүлүшүнө жана анын кристаллдарынын ийне сымал формасына байланыштуу. Волластониттин маанилүү технологиялык касиеттери анын уулуу эместиги, жарылуучу эместиги, күйбөгөндүгү, бөлүнүп чыккан зыяндуу аралашмалардын жоктугу.
Бул изилдөөлөрдүн максаты волластониттин кристаллдарынын морфологиясы, гранулометриялык курамынын анын негизиндеги керамиканы алуудагы синтеринг кинетикасына таасирин аныктоо болгон. Жүргүзүлгөн изилдөөлөр көрсөткөндөй, волластониттин майда жана орто фракцияларынын массаларынын синтеринг кинетикасы сфералык бөлүкчөлөр үчүн дал келет. Бирок, узун ийнелери бар волластонит фракциялары үчүн синтеринг кинетикасы бир кыйла айырмаланат. Үлгүнүн структурасында туш келди багытталган ири кристаллдарды тыгыздоо процесси бир калыпта эмес, ал кичирейүүнүн күйүү температурасына түз сызыктуу көз карандылыгында чагылдырылат. Ошентип, керамикалык массалардын курамында эквиваленттүү эмес кристаллдарды колдонууда, күйгүзүүдө продуктулардын кичирейишин алдын-ала айтуу үчүн, кристаллдык фазанын фракциялык курамын эске алуу керек.
Keywords: волластонит, кинетика, кристалл, морфология, гранулометриялык анализ

Акыркы жылдары керамика өнөр жайында чийки заттардын жаңы түрлөрүн колдонуу боюнча интенсивдүү изилдөө иштери жүргүзүлүп жатат. Буга салттуу жогорку тазалыктагы чийки заттын жетишсиздигинин өсүшү жана керамика өндүрүү үчүн энергия чыгымдарынын азайышы түрткү болду. Бул чийки заттардын бири волластонит.

Волластонит - бул баалуу, кээде уникалдуу, физикалык-химиялык, физико-механикалык жана жылуулук касиеттеринин комплекси бар материал. Бул спецификалык өзгөчөлүктөр минералдын ички түзүлүшүнө жана анын кристаллдарынын ийне сымал формасына байланыштуу. Волластониттин маанилүү технологиялык касиеттери анын уулуу эместиги, жарылуучу эместиги, күйбөгөндүгү, бөлүнүп чыккан зыяндуу аралашмалардын жоктугу. Волластонит концентраты бир катар тармактарда асбестти, титан диоксидин, слюданы, талькты, айнек булаларын, жип монокристаллдарын, кыска органикалык булаларды жарым-жартылай же толугу менен алмаштыра алат жана өнөр жай продукцияларынын керектөө мүнөздөмөлөрүн өркүндөтүүгө гана эмес, аларды экологиялык жактан таза кылууга мүмкүнчүлүк берет.

Волластониттин дүйнөлүк өндүрүшү болжол менен 700-1000 миң тоннаны түзөт, ал эми волластониттин ири өндүрүүчүлөрү - АКШ, Кытай, Индия, Финляндия ж.б. Волластонитти өнөр жайлык жол менен казып алуу 1950-жылдары гана АКШда башталган, бирок бул материал ар кайсы тармактарда тез популярдуулукка ээ

болуп, бүгүнкү күндө 10дон ашык мамлекетте өнөр жайлык жол менен казылып алынат, ошондой эле синтетикалык волластонит да өндүрүлүп жатат [1-2].

Табигый волластонит - кальций силикаты $CaSiO_3$, чынжырлуу түзүлүшкө ээ ак минерал, негизинен микроарматуралоочу жана толтуруучу материал катары колдонулат. Ал ийне-булалуу кристаллдык структурага ээ жана керамика, биоайнек, полимерлер, лак-боёк өнөр жайы жана башка тармактарда кеңири колдонулат [3-4].

Табигый волластониттин дүйнөлүк рыногун эки сегментке бөлүүгө болот: узундугу L диаметри d (L/d > 3) жогорку катышы бар волластонит (high-aspect-ratio) жана L/d <3 майдаланган же порошок түрүндөгү волластонит (low-aspect-ratio). Майдаланган же порошок түрүндөгү волластонит дүйнөлүк рынокто L/d катышы жогору болгон волластонитке караганда көбүрөөк көлөмдө жана арзан баада өндүрүлүп керектелүүдө. Волластониттин жылдык дүйнөлүк өндүрүшү болжол менен 600-1000 миң тоннага бааланат. Дүйнөлүк рынокто 1 тонна волластонит рудасы 60-80 доллар турат. Байытуудан кийин 1 тонна волластонит концентратынын баасы 200-600 долларга чейин көтөрүлөт.

Волластонит $CaSiO_3$ (теориялык курамы 48,3% CaO жана 51,7% SiO_2), эки полиморфтук модификация бар - $CaSiO_3$ (псевдоволластонит) жана $CaSiO_3$ (волластонит өзү). 1125°C температурада волластонит көлөмүнүн өзгөрүшү жана сызыктуу жылуулук кеңейүү коэффициентинин (СЖКК) эки эсе жогорулашы менен кайталангыс псевдоволластонитке айланат. Таза волластонит 1540°C температурада эрийт жана иш жүзүндө күйбөйт, андыктан анын негизинде керамиканын күйүү температурасын төмөндөтүү үчүн агымды кошумчалоочу заттар керек.

Волластониттин негизинде жергиликтүү чийки заттарды колдонуп керамика алууга багытталган [5-7] изилдөөлөр көрсөткөндөй, көпчүлүк волластонит массалары синтеринг аралыгы кыйла тар болуп жана бул аларды өнөр жай өндүрүшүндө алууга жараксыз кылат. Айрым композициялар үчүн синтеринг аралыгы салыштырмалуу кеңири (20°C ашык) жана буюмдардын физико-механикалык мүнөздөмөлөрү жогору, бирок алардан тыгыз керамиканы (суу сиңирүүсү жок) алуу мүмкүн болгон эмес.

Керамика өндүрүү практикасынан белгилүү болгондой, синтеринг температурасынын диапазону канчалык кеңири болсо, технология ошончолук жөнөкөй жана алынган продуктулардын касиеттери туруктуу болот. Анын кеңейүү мүмкүнчүлүгүн изилдөө үчүн, синтеринг процессинин айрым теориялык аспектилерине токтололу.

Синтеринг - жогорку температурада пайда болгон гранулдуу материалдын тыгыздалышынын (көзөнөктүүлүгүнүн төмөндөшү) жана катуулашынын физикалык-химиялык процесси, ал эреже катары тышкы өлчөмдөрүнүн төмөндөшү (кичирейүү) менен коштолот.

Кичирейүүнүн өзгөрүшү катуу фазанын бөлүкчө көлөмү, суюктук фазасынын илешкектүүлүгү жана суюк-катуу чегиндеги беттик чыңалуудан көз каранды.

Көптөгөн силикат системаларында суюк фазанын беттик чыңалуусу (жакшы нымдуулук шартында) курамынын жана температурасынын өзгөрүшү менен өтө өзгөрбөйт, ошондуктан катуу фазанын бөлүкчөлөрдүн чоңдугу, эритменин

курамы жана илешкектүүлүгү, синтеринг температурасы чечүүчү мааниге ээ. Ар кандай волластонит композицияларындагы синтеринг процессине биринчи фактордун (эритиндинин илешкектүүлүгүнүн) таасирин талдоо биз тараптан мурун жүргүзүлгөн [8-9].

Ушуга байланыштуу, бул эмгекте бөлүкчөлөрдүн көлөмүнүн (волластонит кристаллдары) волластонит керамикалык массаларынын синтеринг процессине таасирин баалоо аракети көрүлдү.

Бул изилдөөлөрдүн максаты волластониттин кристаллдарынын морфологиясы, гранулометриялык курамынын анын негизиндеги керамиканы алуудагы синтеринг кинетикасына таасирин аныктоо болгон.

Волластониттин гранулометриялык курамы жана анын кристаллдарынын морфологиясы

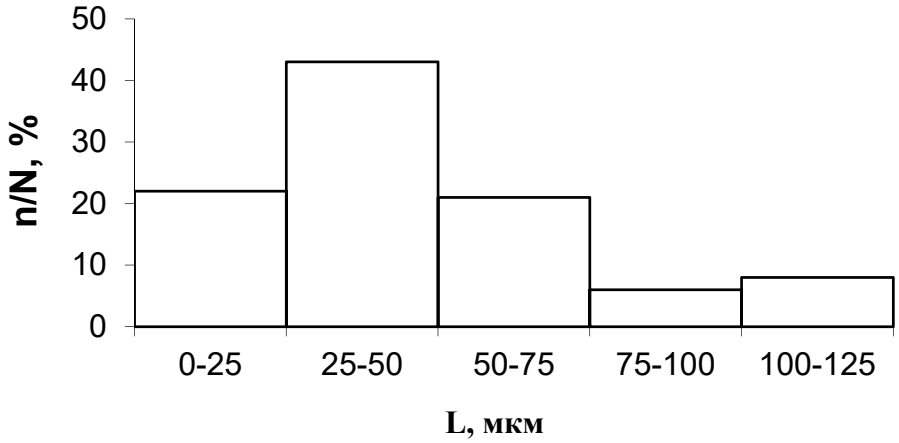
Синтеринг процессине "өлчөм факторунун" таасирин изилдөө үчүн Кара-Корум жатагындагы волластонит минералын стандарттуу технология боюнча майдаланып, №0,063, №0,125 жана №0,2 электерин колдонуп, үч фракцияга бөлдүк (тиешелүүлүгүнө жараша 1,2 жана 3-фракциялар).

Оптикалык микроскопия ыкмасын колдонуу менен жүргүзүлгөн ар бир фракциянын гранулометриялык анализинде фракциялардын дан өлчөмүнүн курамы төмөнкүдөй сүрөттөлүшкө ээ болду (1-3-сүрөт). Волластониттин №0063 электен өткөрүлгөнү, бир тектүү курамга ээ. Бөлүкчөлөрдүн болжол менен 65% узундугу (L) 25-75 мкм жана 125 мкм өлчөмүнө чейинки ийнелери да бар. Узундугу электин торчосунан ашкан волластонит кристаллдарынын болушу алардын ацикулярдуу формасына байланыштуу. №0.125 жана №0.2 электердин жардамы менен алынган волластониттин фракциялары көбүрөөк полидисперстүү. Ортоңку бөлүктө 45% ийнелер 100-125 мкм, 40% 0дон 75 мкмге чейин. Бул майдалоонун бардык ийнелери №0,2 электен өтөт, ал эми алардын 45% узундугу 150-225 мкм, ал эми 40% 50 дөн 150 мкмге чейин. 1-таблицада изилденген фракциялардын бөлүкчөлөрүнүн сызыктуу өлчөмдөрүн мүнөздөөчү көрсөткүчтөр келтирилген.

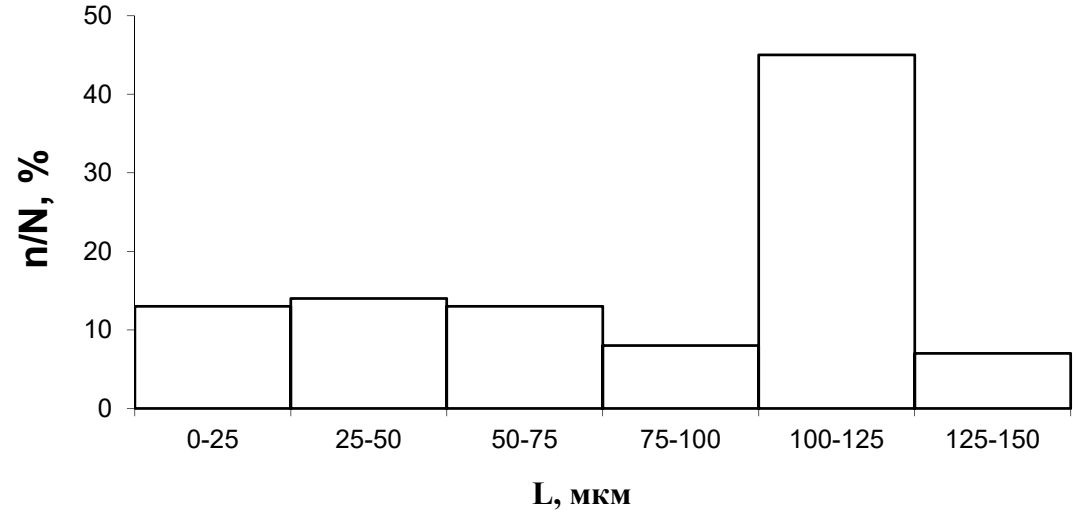
Волластонит ийнесинин узундугунун кеңдигине болгон катышы (L/D), көбүнчө волластонит керамикасын алууда көңүл бурулат [10-11], көпчүлүк бөлүкчөлөрдө (80%) орто эсеп менен (L/D)=6, бул стандарттуу технологиялык талаптарга жооп берет. Мындан тышкары, 1-фракция үчүн (L/D) = 5, 2-фракция үчүн - 7, 3-фракция үчүн - 6 (1-таблица). Бул көрсөткүчкө ылайык, волластонит кристаллдары бир тектүү. Демек, ийненин узундугу кеңейген сайын, анын туурасы да көбөйөт. Ультраүндүү майдалоочу жабдыкта "узун" (катыш (L/D)> 40) ийнелерди алууга аракет жасалды. Волластонит минералын 30 минутада 20 кГц жыштыкта ультраүндүү майдалоочу жабдыкта майдалагандан кийин, мындай натыйжа алынды: ийнелер жукарып кетти, бирок ошол эле учурда кыска, башкача айтканда, L/D катышы анча-мынча өзгөрүп, орто эсеп менен 7ге жетти.

1-таблица: Волластонит кристаллдарынын көлөмүн фракциялар боюнча мүнөздөгөн көрсөткүчтөр (мкм).

№ фракции	L_{min}	$L_{орт}$	L_{max}	$(L/D)_{min}$	$(L/D)_{орт}$	$(L/D)_{max}$
1	14	46	123	1	5	17
2	21	82	142	2	7	22
3	19	136	224	2	6	19

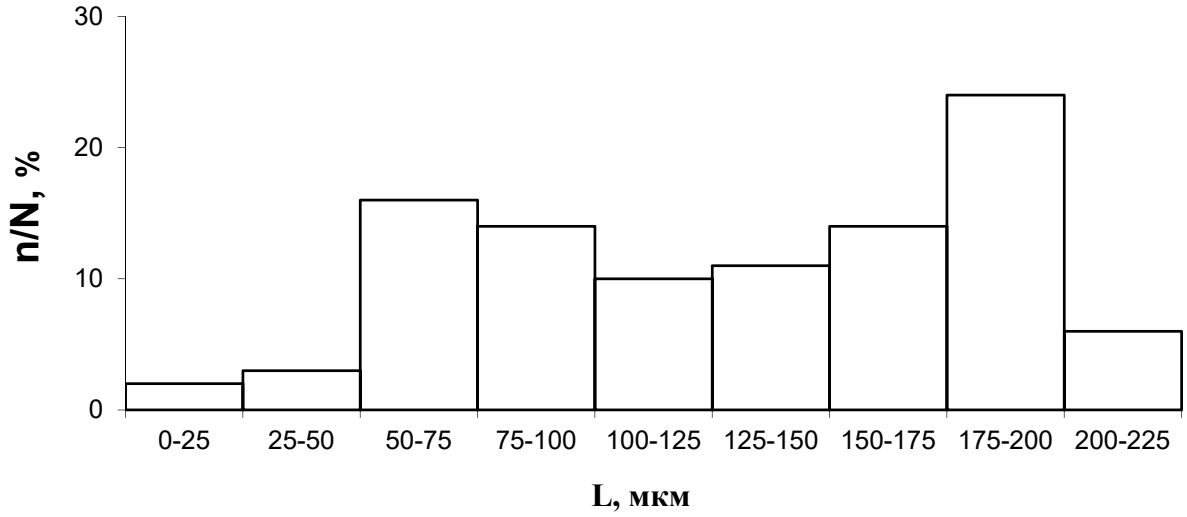


Сүрөт. 1. Волластонит кристаллдарынын узундугу боюнча 1-фракциясы үчүн таралышынын гистограммасы



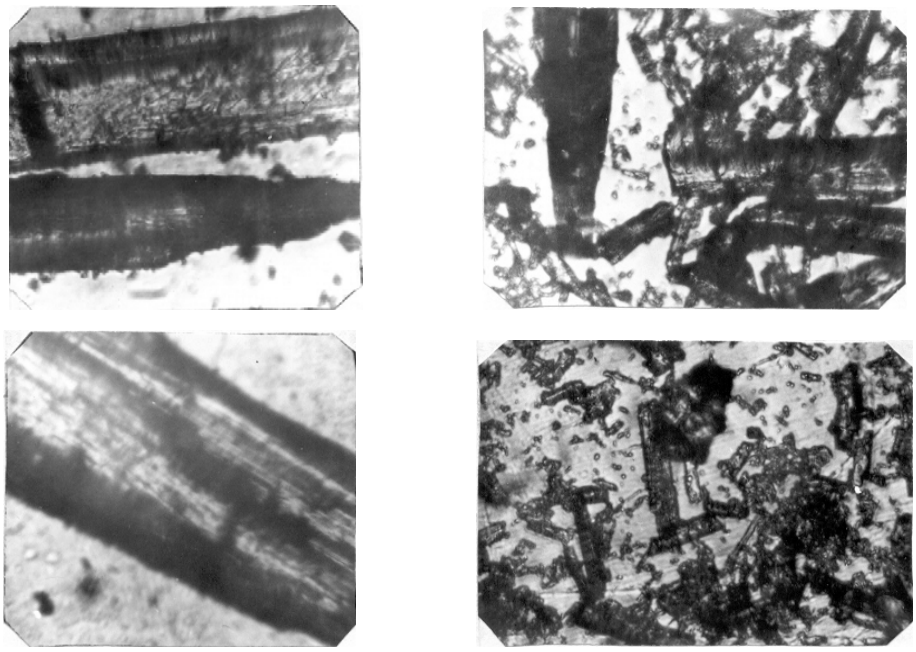
.

Сүрөт. 2. Волластонит кристаллдарынын алардын узундугу боюнча 2-фракциясы боюнча таралышынын гистограммасы.



Сүрөт. 3. Волластонит кристаллдарынын 3-фракциясы боюнча алардын узундугу боюнча бөлүштүрүлүшүнүн гистограммасы.

Оптикалык микроскопиянын жардамы менен волластонит кристаллдарынын морфологиясын изилдөө төмөнкүдөй сүрөттү көрсөттү: ийнелер тунук, алардын көпчүлүгүндө ички рефлекстер байкалат [12]. Ички рефлекстер жаракалардан, чуңкурлардан, бөлүкчөлөрдүн кошулушунан келип чыгат жана алар волластонитти камтыган чагылдыруу көрсөткүчү төмөн минералдарга мүнөздүү. 4-сүрөттө волластонит ийнелеринин сүрөттөрү көрсөтүлгөн. 4-сүрөттөн көрүнүп тургандай, ийне сымал кристаллдар менен катар тар плиталар түрүндөгү кристаллдар дагы бар.



Сүрөт. 4. Волластонит кристаллдарынын морфологиясы.

Волластониттин ар кандай фракциялары менен кошулган СЛ-97 маркалуу айнек сыныктарынын синтеринг кинетикасы

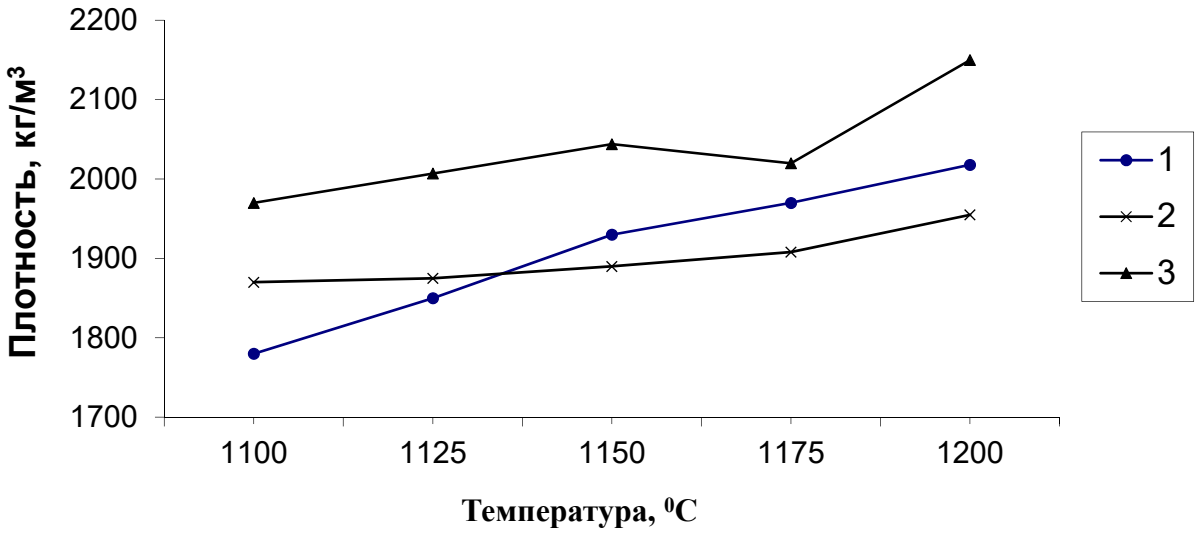
Биздин изилдөөлөрүбүздүн негизинде волластонит керамикасын синтездөө үчүн Майлы-Сай электр лампа заводунан чыккан таштанды (СЛ-97 маркалуу айнек сыныктары) колдонуунун келечектүү экендиги көрсөтүлгөн. Бул маалыматтарга ылайык, флюстун (айнек) көп болушунан улам, бул композиция температуранын кичинекей аралыгында эритиндинин көлөмүнүн кескин көбөйүшү менен мүнөздөлөт, эң оптималдуусу (курамында волластониттин курамы жогору) 20% айнек бар курамы. Буга ушул курамдын үлгүлөрүн синтеринг процессинин активдүү баскычы 1100 °C жогору температурада, башкача айтканда, полиморфтук трансформация волластонит → псевдоволластонитке жакын, көлөмүнүн жана кээ бир касиеттеринин өзгөрүшү менен коштолгону жардам берет. Волластонит β-CaSiO3 → α-CaSiO3 өтүү учурунда, сызыктуу кеңейүү коэффициенти 2 эсеге көбөйөт, бул керамиканын жылуулук соккусуна туруштук берүүсүнүн жана бекемдик мүнөздөмөлөрүнүн төмөндөшүнө алып келет [13-14].

Волластониттин гранулометриялык курамынын керамикалык массаларды алууда тийгизген таасирин изилдөө үчүн жогоруда аталган фракцияларды колдонуу менен, 20% айнек (СЛ-97) камтылган үлгүлөр даярдалды (мындан ары 1, 2 жана 3-фракция). Алар цилиндр түрүндө (d = h = 18 мм) 30 МПа басым колдонуу менен, 12% нымдуулукта калыпка салынып жасалган. Үлгүлөрдү күйгүзүү 1100-1200°C температура диапазонунда 1 саат кармоо менен жүргүзүлүп, изилденген массалардын синтеринг процессинин кинетикасынын күйгүзүү температурасы, телонун кичирейүү, тыгыздык, көзөнөктүүлүгүн жана кысуунун акыркы чыңалуусунун мүнөзү боюнча баалanган жана стандарттык методдор менен аныкталган [15].

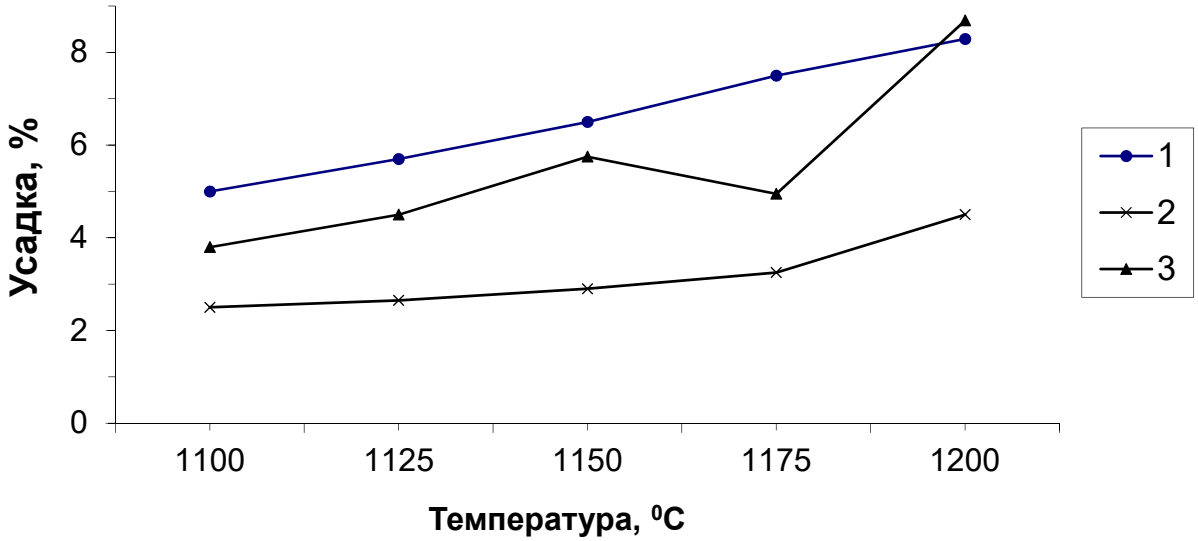
Фазалык курам жана структурасы рентген-фазалык анализдин жана оптикалык микроскопиянын жардамы менен аныкталды. Алынган үлгүлөрдүн фазалык курамын изилдөө 1150°C чейинки температурада бардык курамдардагы негизги кристаллдык фазалар β-волластонит жана кварц экендигин көрсөттү. 1175°C температурада α-волластонит линиялары, ал эми 1200°C температурада күйгүзгөндөн кийин, α-волластонит бардык массаларда пайда болгондугу аныкталды.

Тыгыздыгын, көзөнөктүүлүгүн жана кысуу күчүн аныктоо төмөнкүлөрдү көрсөттү. 1-масса күтүлгөндөй, температуранын жогорулашы менен синтеринг процесси бир кыйла интенсивдүү жүрөт. Буга үлгүлөрдүн тыгыздыктарынын жана кичирейүүсүнүн өзгөрүшү күбө (5- жана 6-сүрөт, 1-ийри сызык). Синтеринг процессинин температурасынын 1100°C ден 1200°C чейин жогорулашы үлгүлөрдүн тыгыздыктарынын 1,15 эсеге көбөйүшүнө алып келет (5-сүрөт, 1-ийри сызык), сызыктуу өлчөмдөрүнүн 1,75 эсеге кичирейүү (6-сүрөт, 1-ийри сызык). Волластонит данчаларынын өсүшү синтеринг процессинин кинетиканы өзгөртөт. Ийнелердин орточо узундугу 82 мкм (2-фракция), алар 1175°C чейин инерциялык бойдон калышат, - агломерация активдүү эмес, тыгыздыгы жана кичирейиши дээрлик өзгөрбөйт (5-6-сүрөт, 2-ийри сызык). 1175°C ден баштап агломерация процесси активдешип, андан ары 1200°C чейин, 1-фракция менен бирдей ылдамдыкта жүрөт, жетишилген тыгыздык 1955 кг/м^3. Волластонит кристаллдарынын дагы көбөйүшү (3-фракция), аларды агломерлөө учурунда

негизги ролду "температура" фактору эмес, "өлчөм" фактору ойнойт. Температуранын 1125°C ден 1150°C диапазонунда кичиререйүү 1100°C болгон көрсөткүчтөргө чейин азаят (6-сүрөт, ийри 3). Бул, сыягы, тордун көлөмүнүн өзгөрүшү жана өз ара жайгашуусу, ошондой эле волластонит кристаллдарынын фрагментацияланышы менен коштолгон полиморфтук трансформацияга байланыштуу.



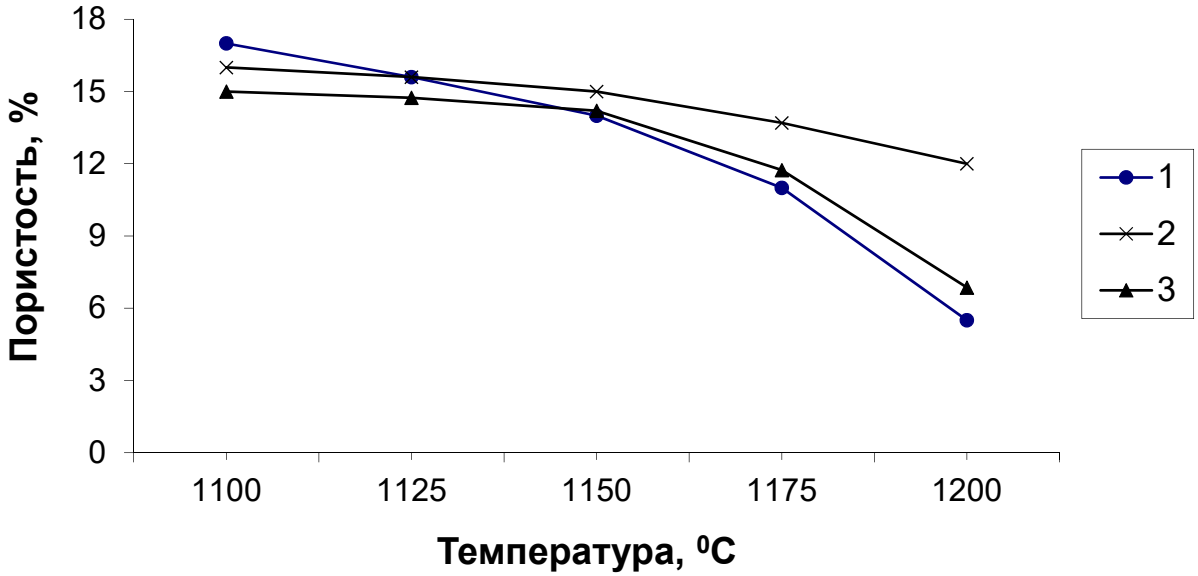
Сүрөт. 5. 1-3-фракцияларынын үлгүлөрүнүн тыгыздыгынын күйгүзүү температурасына көз карандылыгы.



Сүрөт. 6. 1-3-фракцияларынын үлгүлөрүнүн кичирейүүсүнүн күйгүзүү температурасына көз карандылыгы.

Бирок, андан кийин агломерация процесси активдешип, алгачкы эки учурга караганда интенсивдүү жүрөт. Натыйжада, кичирейүүнүн (8,5%) жана тыгыздыктын (2150 кг/м^3) максималдуу маанилерине жетишилет.

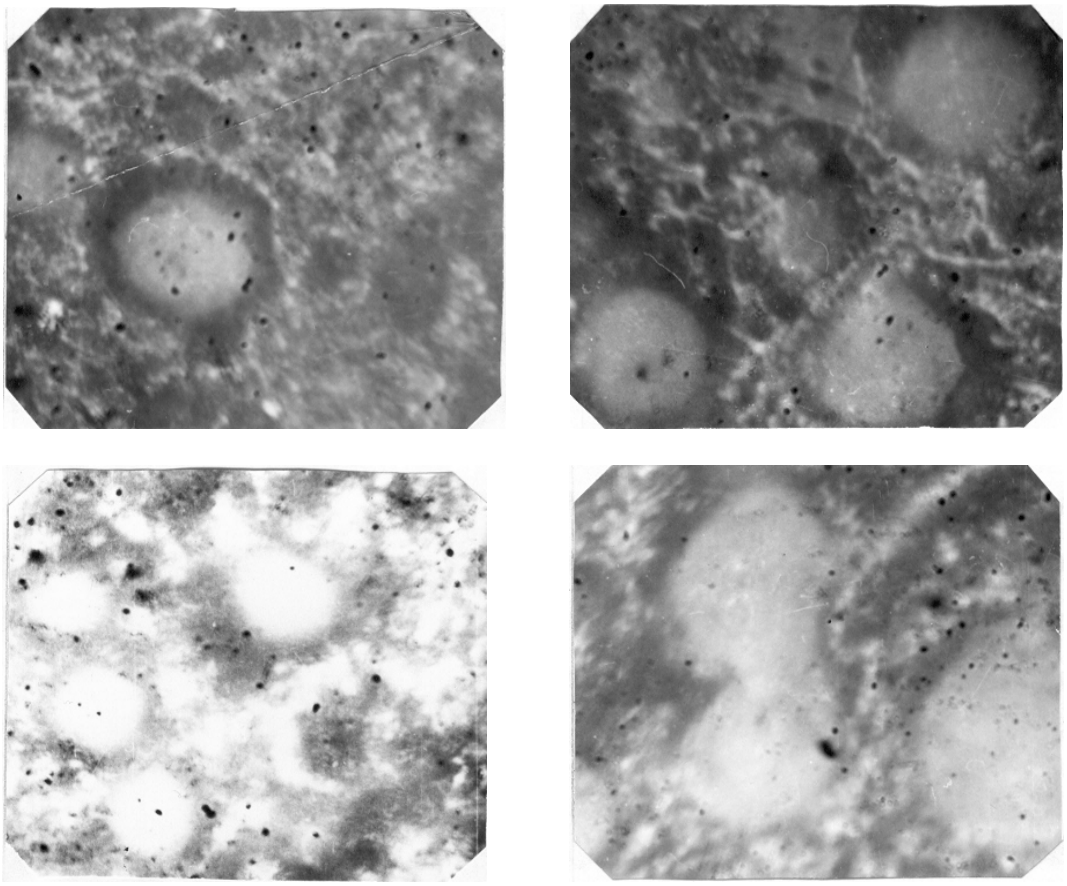
Алынган керамиканын көзөнөктүүлүгүн өлчөө ага негизинен "температура" фактору таасир этерин көрсөттү (7-сүрөт). Көзөнөктүүлүк маанилеринин өзгөрүшү кичирейүү жана тыгыздыктын өзгөрүшү менен байланыштуу. Агротермелөө температурасынын жогорулашы менен көзөнөктүүлүк азаят, 1-фракцияда минималдуу мааниге жетет (9% - бул жалпы көзөнөктүүлүк, 5% ачык көзөнөктүүлүгү).



Сүрөт. 7. 1-3-фракцияларынын үлгүлөрдүн ачык көзөнөктүүлүктүн күйгүзүү температурасына көз карандылыгы.

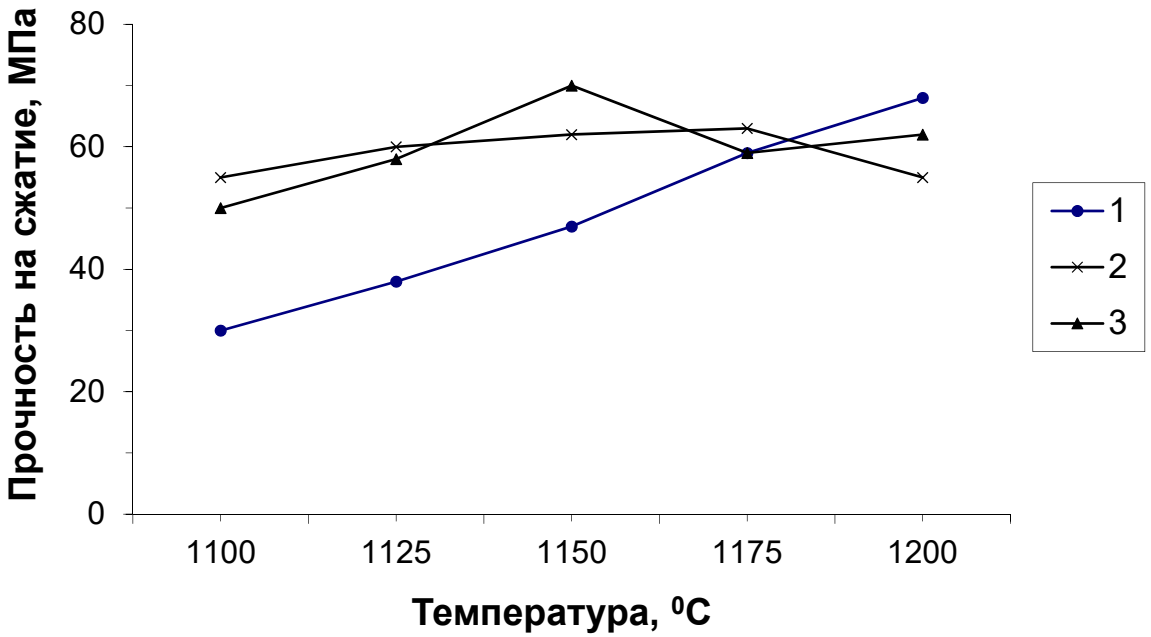
Көзөнөктүүлүктүн максималдуу мааниси 1110°C температурада күйгүзүлгөн 1-фракциядагы үлгүлөрдө алынат (тиешелүүлүгүнө жараша 30% жана 17%, жалпы жана ачык). Алынган керамиканын өзгөчөлүгү - ачык көзөнөктүүлүк жалпы көлөмдүн жарымына жакынын түзөт.

Тешикчелердин таралышынын көлөмүн жана мүнөзүн микроскопиялык изилдөөдө төмөнкүдөй сүрөт көрсөтүлгөн (8-сүрөт). Үлгүлөрдүн бетинен алынган сүрөттөрдө тегеректелген тешикчелердин пайда болушунун үзүндүлөрү көрсөтүлгөн, алар жерлерде бири-бирине байланыштуу. Тешикчелердин көлөмүнүн көбөйүшү алардын биригишинен келип чыгат. Жалпысынан, көңдөйлүк системанын компоненттеринин концентрация градиентинен келип чыгат, бул заттын бир диффузиялык агымын шарттайт. Механикалык стресстин градиентинен келип чыккан экинчи агым (беттик чыңалуу) тешикчелерди кетирүүгө алып келет - агломерация учурунда кичирейүү. Ушул эки агымдын иш-аракетинин натыйжасы, эреже катары, чоң тешикчелер жана микрократтар менен бөлүнгөн кыйла тыгыз аймактардан турган материалдын көңдөй кадр түзүмүн пайда кылат (8-сүрөт).



Сүрөт. 8. 1-3-фракцияларынын үлгүлөрдүн структурасы.

Үлгүлөрдүн бекемдигин (кысып сындыруудагы күч) менен изилдөөнүн натыйжалары төмөнкүлөрдү көрсөттү. Бардык учурларда, сынуулар байкалгыс пластикалык деформациясы жок морт бойдон жүргөн. Үлгүлөрдүн бекемдигин күйгүзүү температурасына көз карандылыгынын графиктеринен (9-сүрөт), 1150°C чейинки температурада "чоң" фракциялардын курамдары көбүрөөк күчкө ээ экендигин белгилөөгө болот. Максималдуу бекемдикке (кысуу күчү 72 МПа) 1150°C температурасында күйгүзүлгөн 3-фракциянын үлгүлөрүндө байкалды. Күйгүзүү температурасынын андан ары жогорулашы үлгүлөрдүн бекемдигинин анын төмөндөшүнө алып келди. Полиморфтук өзгөрүүлөр учурунда ири ийнелер майдаланып, натыйжада материалдын күчүнүн төмөндөшүнө алып келет. 1-фракция үчүн (кичинекей ийнелер менен) максималдуу күч 1200°C температурада күйгүзүлгөн үлгүлөрдө байкалат, бул сыягы, алардын эң төмөнкү көзөнөктүүлүгүнүн натыйжасы [16].



Сүрөт. 9. 1-3-фракцияларынын үлгүлөрдүн бекемдигинин (кысып сындыруудагы күч) күйгүзүү температурасына көз карандылыгы.

Бекемдигинин (кысып сындыруудагы күч) күйгүзүү температурасына жана бөлүкчөлөрдүн дисперстик курамына көз карандылыгынын мүнөзү боюнча, изилденген курамдын үлгүлөрүн көбүрөөк бекем болуу үчүн, узун ийнелери бар волластонит фракциялар алынып, атылышы керек деп болжолдоого болот.
Жүргүзүлгөн изилдөөлөр көрсөткөндөй, волластониттин майда жана орто фракцияларынын массаларынын синтеринг кинетикасы сфералык бөлүкчөлөр үчүн дал келет. Бирок, узун ийнелери бар волластонит фракциялары үчүн синтеринг кинетикасы бир кыйла айырмаланат. Сыягы, ири ийне кристаллдарын камтыган массанын пайда болушунда, алардын жакын оролушу болбойт жана байланыштыргыч бөлүкчөлөр аралыкты толук толтурбайт. Күйгүзүү учурунда алгач майда бөлүкчөлөр балкып эрип, ири кристаллдардын учтары суюк фазада локалдашат. Үлгүнүн структурасында туш келди багытталган ири кристаллдарды тыгыздоо процесси бир калыпта эмес, ал кичирейүүнүн күйүү температурасына түз сызыктуу көз карандылыгында чагылдырылат. Ошентип, керамикалык массалардын курамында эквиваленттүү эмес кристаллдарды колдонууда, күйгүзүүдө продуктулардын кичирейишин алдын-ала айтуу үчүн, кристаллдык фазанын фракциялык курамын эске алуу керек.

Волластонит керамикасынын синтезин алгылыктуу кенен интервал менен синтездөө волластонит кристаллдарынын эригичтүүлүгүн чектөө жана балкымада кремний иондорунун концентрациясынын жогорулашы шартында гана мүмкүн болот деп божомолдоого болот.

- Акатьева Л. В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: диссертация ... доктора технических наук: 05.17.11. Институт

металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН - Учреждение Российской академии наук].- Москва, 2014.- 328 с.

- Murat Olgaç Kangal, Gülay Bulut and Onur Guven. Physicochemical Characterization of Natural Wollastonite and Calcite. Minerals 2020, 10(3), 228; https://doi.org/10.3390/min10030228
- O.Turkmen A.Kucuk S.Akpinar Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain Ceramics International Volume 41, Issue 4, May 2015, Pages 5505-5512 https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.126
- N. I. Demidenko, L. I. Podzorova, V. S. Rozanova, V. A. Skorokhodov and V. Ya. Shevchenko. WOLLASTONITE AS A NEW KIND OF NATURAL MATERIAL (A REVIEW) Steklo i Keramika, №9, pp. 15-17, September, 2001
- Saymasayev M.S., Zherdev A.M., Borkoev B.M., The Property of Ceramics with Addition Wollastonite // Наука и новые технологии. – 1999. -№2. - С. 103-106
- Omarkulov P.K. Borkoev B. Simetrik seramik oluşum süreçleri // Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана» №4, Шымкент 2006. - С. 91-93
- Borkoev B., Zherdev A.M., Salieva K.T., Kydyralieva A. Seramik mineraller Kırgız Cumhuriyetindeki elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı // Современные наукоёмкие технологии. – 2013. – № 11. – С. 164-166;
- Отчеты о НИР по теме 10/97 за 1997-2000 гг..- ИФН КГНУ.- Бишкек
- Отчет о НИР по теме 10/97.- ИФН КГНУ.- Бишкек, 2001.- 35с.
- Чистяков В.З. Перспективы использования волластонита // Волластонит, М.: Наука, 1982. С.15-18.
- Проспект фирмы OY PARTEK AB (Finland) – частная информация
- Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
- Петров В.П. Волластонит как минерал и полезное ископаемое. // Волластонит; М.: Наука, 1982. С. 5-15.
- Азаров Г.М., Майорова Е.В., Оборина М.А., Беляков А.В. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика, 1995, № 9. С.13-16.
- ГОСТ 24409-80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. - М.: Изд-во стандартов, 1987.
- Теория и технология спекания / Сборник докладов II Международного коллоквиума по спеканию. – Киев: Наукова думка, 1974. – 320 с.
-

Türkiye'de Kalsit ($CaCO_3$) Madenciliği ve Niğde Bölgesi Kalsitlerinin Endüstriyel Önemi

Mahmut Suat Delibalta, Öner Yusuf Toraman
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde/Türkiye
msdelibalta@ohu.edu.tr

Özet: Madencilik sektörü; istihdam oluşturması, enerji ihtiyacını karşılaması, hizmet, imalat ve yan sanayileri teşvik etmesi, bölgesel kalkınmayı öne çıkarması ve ülkeye döviz sağlaması açısından özel bir öneme sahiptir. Bu durum kalsit madenciliği için de geçerlidir. Doğal bir mineral oluşu ve ucuzluğu ile birlikte kullanıldığı yerlerde sağladığı teknolojik avantajlar (sertlik, dayanım, tokluk, beyazlık vb.) kalsit mineralini boya, kâğıt, plastik gibi çeşitli endüstrilerde dolgu maddesi olarak gün geçtikçe daha da önemli kılmaktadır. Öte yandan; dünyada yaklaşık olarak 90 çeşit madenin üretimi yapılmaktayken, ülkemizde 60 civarında maden üretimi yapılmaktadır. Maden Tetkik Arama (MTA) Genel Müdürlüğü verilerine göre, 2015 yılı itibariyle dünyada 132 ülke arasında toplam maden üretimi ile 28'inci sırada yer alan ülkemiz, maden çeşitliliği açısından ise 10'uncu sırada bulunmaktadır. Bu çalışmada; ülkemizin çeşitli bölgelerinden temin edilen kalsit numuneleri üzerinde yapılan gerek kimyasal analiz (XRF) gerekse renk (beyazlık) ölçüm sonuçları; Niğde bölgesi kalsitlerinin en yüksek kimyasal saflığa ve beyazlığa sahip olduğunu göstermektedir.
Anahtar Kelimeler: Madencilik, Kalsit, Dolgu maddesi, Saflık, Beyazlık,

Calcite ($CaCO_3$) Mining in Turkey and Industrial Importance of Nigde Region Calcites

Mahmut Suat Delibalta, Öner Yusuf Toraman
Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Engineering, Department of Mining Engineering
msdelibalta@ohu.edu.tr

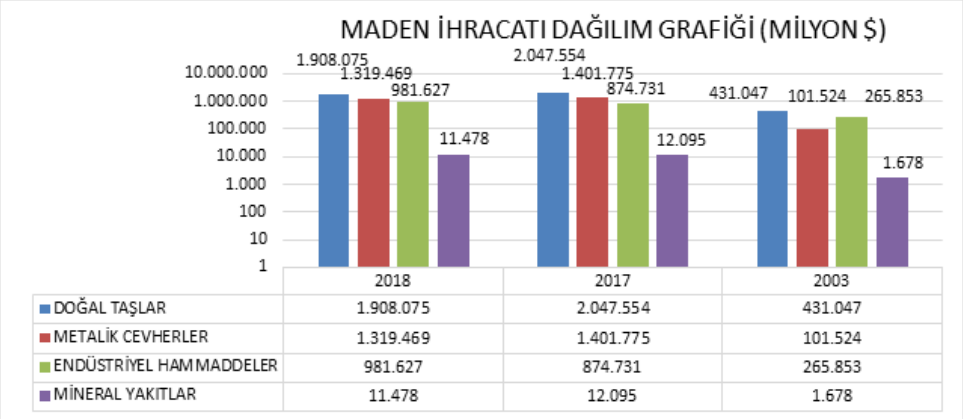
Abstract: The mining sector has a special importance in terms of creating jobs, meeting energy needs, encouraging service, manufacturing and subsidiary industries, highlighting regional development and providing foreign currency to the country. This issue also applies to calcite mining. Technological advantages (hardness, strength, toughness, whiteness, etc.) where is used together with its cheapness and being a natural mineral as mineral filler in various industries such as paint, paper, plastic makes it more and more important every day. On the other hand, in the world, it is produced approximately 90 types of ores while about 60 kinds of ores are produced in our country. According to the data of the General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA), as of 2015, our country, which ranks 28th among 132 countries in the world with total mineral production, ranks 10th in terms of mineral diversity. In this study; both chemical analysis (XRF) and color (whiteness) measurement results on calcite samples obtained from various regions of our country show that the chemical purity and whiteness of the calcite sample in the Nigde region is the highest.
Keywords: Mining, Calcite, Mineral filler, Purity, Whiteness

1. Giriş

İnsan ve toplum hayatında vazgeçilmez bir yer tutan "Madencilik", tarih boyunca gelişmiş ülkelerin sahip oldukları teknoloji ve refah düzeyine ulaşmalarında önemli rol

oynayan sektörlerden biri olmuştur. Madencilik, özellikle tarım sektörü ile birlikte toplumların hammadde ihtiyaçlarını karşılayan iki temel üretim alanından birisidir. Doğal kaynaklarını etkin bir biçimde kullanan gelişmiş ülkeler, var olan ekonomik güçlerini büyük oranda bu sektöre borçludur (ETKB, 2014). Sanayi dalları arasında en yüksek katma değer ve istihdam yaratma kapasitesine sahip olan madencilik sektörü, daha çok kırsal alanlara yakın yerlerde gerçekleştirildiği için kentlere olan göçü önlemekte ve bölgesel kalkınmayı hızlandırmaktadır.

Ülkemizin karmaşık jeolojik ve tektonik yapısı çok çeşitli maden yataklarının bulunmasına olanak sağlamıştır. Dünyada yaklaşık 90 çeşit madenin üretimi yapılmaktayken, ülkemizde 60 tür maden üretimi yapılmaktadır. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA) verilerine göre, 2015 yılı itibariyle dünyada 132 ülke arasında toplam maden üretiminde 28'inci sırada yer alan ülkemiz, maden çeşitliliği açısından ise 10'uncu sırada bulunmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Türkiye maden gruplarına göre ihracat değerleri (İMİB, 2019)

Dünyanın en faydalı minerali olarak bilinen kalsit ($CaCO_3$) (kalsiyum karbonat), çeşitli şekillerde kristal yapıda bulunan camsı parlaklığa sahip, renksiz, Moh's sertlik skalasına göre 3, kolay öğütülebilir ve yoğunluğu 2,6-2,7 g/cm^3 olan endüstriyel bir mineraldir (Şahin, 2008; Yener, 2015). Doğal bir mineral oluşu ve ucuzluğu ile birlikte kullanıldığı yerlerde sağladığı teknolojik avantajlar (sertlik, dayanım, tokluk, beyazlık vb.) kalsit mineralini çeşitli endüstrilerde (boya, kâğıt, plastik vs. gibi) dolgu maddesi olarak gün geçtikçe daha da önemli hale getirmektedir. Kalsit söz konusu sektörlerde granül boyuttan başlayıp mikronize boyutlara kadar, yüzey modifikasyonu ile kaplanmış (stearik asit) veya kaplanmamış olarak geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Bu maksatla bildiri kapsamında, Türkiye kalsit madenciliği ve Niğde bölgesi kalsitlerinin endüstriyel önemi farklı boyutlarıyla ele alınarak incelenmiştir.

2. Türkiye'de Kalsit Madenciliği

Dünyada ticari olarak üretilen kalsitler; beyaz renkli kalkerler, beyaz renkli saf kireçtaşları, İri kristalli mermerler (Türkiye'de üretilen), beyaz tebeşir oluşumlardır. Bunların içerisinde beyazlığı en yüksek olanlar iri kristalli mermerlerdir. Ancak, öğütmede kullanılan enerji tüketim diğerleri daha fazladır. Çanakkale Karabiga Bölgesi, Türkiye'de mevcut en iri kristalli kalsit oluşumlarından biridir. Granit kontağında oluşan kalsit yatakları yüksek beyazlıktadır ve öğütülmesi kolaydır. Fakat Ege Bölgesi ve Niğde'de bulunan oluşumlara göre beyazlığı daha düşüktür. Bayramiç,

Biga, Ezine'de mermer yatakları bulunmaktadır. Balıkesir Erdek ve Manyas'ta çok zengin iri kristalli mermer yatakları bulunmaktadır. Trakya'da Yıldız dağları, Bursa Orhaneli'nde mermer ve dolomitik mermer yatakları bulunmaktadır. Bursa Orhangazi, Keles, İnegöl zengin mermer yataklarına sahiptir, fakat üretim çok küçük çapta yapılmaktadır. İzmir Tire, Gölmarmara, Akhisar, Torbalı mermer yatakları bulunmaktadır (MTA, 2021). Beyazlık derecesi daha önce belirtilenlerden daha düşüktür. Muğla Yatağan ve Kavaklıdere Bölgesi kristal yapısı daha küçük fakat kimyasal yapısı daha saf, öğütülebilirliği kolay çok zengin mermer yataklarına sahiptir ve beyazlığı çok yüksektir. Niğde bölgesi çok büyük rezerve sahiptir ve buradaki kalsit yatakları Türkiye'deki en beyaz oluşumlardır (DPT, 2001; Delibalta, 2008). Bölgede özel sektöre ait pek çok kalsit ocakları bulunmaktadır.

Ayrıca; Türkiye kalsit yatakları, rezervi milyonlarca tonla ifade edilebilen çok zengin oluşumlara sahiptir. Anadolu'nun hemen her bölgesinde henüz üretim ve rezerv tespiti yapılmamış kalsit yataklarına rastlamakta mümkündür. Bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca tonla ifade edilmektedir (MTA, 2021). Dikkat çeken bir diğer husus; Türkiye'deki rezervlerde $CaCO_3$ yüzdesi yüksek, silis, demir ve magnezyum gibi safsızlıkları çok düşük orandadır. Öğütüldükten sonraki beyazlık derecesi çok yüksektir. Cevherde beyazlık derecesinin yüksekliği boya ve plastik sektöründe titanyum dioksit ve kâğıtta optik beyazlatıcı tasarrufu sağladığı için daima tercih edilmektedir. Mikronize boyutlara kuru veya yaş sistemde öğütülmüş kalsitler; kağıt, boya, plastik ve kablo sektörü, inşaat sektöründe sıva, macun, derz dolgusu, alçı üretimi, yapıştırıcılar, gıda sektörü (Türkiye'de henüz gelişmemiştir), seramik sektörü (60-100 mikron boyutu), halı tabanı, yer muşambası sektörü, ilaç sektörü, kömür santrallerinde hava kirliliğini önlemek için kullanılmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Türkiye kalsit üretim miktarları (ton) (MAPEG, 2021)

2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
10.084.119	9.248.471	9.727.092	11.054.222	10.071.769	8.410.582	9.445.257	9.769.00	6.767.137

3. Materyal ve Metot

Türkiye'de zengin kalsit rezervlerine sahip bölgelerden (Niğde, Aksaray, Muğla ve Çanakkale) standartlarına uygun olarak alınan/temin edilen kalsit numuneleri (Şekil 2), cevher hazırlama işlemlerine tabi tutularak, gerek kimyasal analiz (XRF) gerekse beyazlık/parlaklık ölçümleri için uygun boyut ve miktarlarda hazırlanmıştır (Şekil 3).



Şekil 2. Temsili alınan kalsit numunelerine ait saha örnekleri



Şekil 3. Laboratuvar analizleri için hazırlanan kalsit numuneleri ve kodları

Kalsit mineralinin kaplanmasından önce (hammadde aşamasında) ve sonra karakterizasyonu ve satış öncesi kontrolü için birçok test gerçekleştirilmektedir (Çayırlı, 2020). Bu testlerden; kimyasal analiz, tane boyut dağılımı, yüzey alanı analizi, renk analizi, aktivasyon oranı, kaplama oranı, yığın ve gerçek yoğunluk analizi ve yağ emme analizi özellikle kalite kontrol süreçlerinde; SEM analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu), FTIR analizi (Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XRF/XPS analizi (X-Işını Floresans/Fotoelektron Spektroskopisi), TGA analizi (Termogravimetrik Analiz) ve temas açısı ölçümü gibi analizler ise Ar-Ge çalışmalarında yer almaktadır.

Bu çalışmada; kalsit numunelerinin esas ayırt edici karakterizasyonlarını belirlemek üzere, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) (Marka Model: Panalytical/ Zetium), beyazlık ölçümleri ise Datacolor Elrepho 450x cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1. Renk Analizi

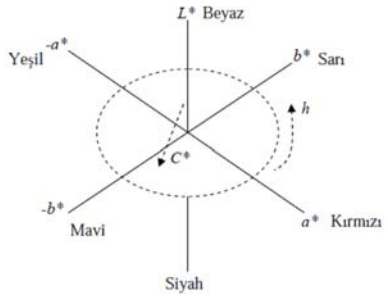
Renk parametre ölçümleri için piyasada birçok cihaz kullanılmakla birlikte, kalsit sektöründe Şekil 4'te verilen Datacolor Elrepho 450x cihazı genel kabul görmüş durumdadır.



Şekil 4. Beyazlık ölçüm cihazı (Datacolor Elrepho 450x)

Renk ve renk farklılığının enstrümantal olarak, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIELAB: Comission Internationale de l' Eclairege) tarafından geliştirilen yönteme göre değerlendirilmesi yaygın bir hale gelmiştir. Bu yöntem 1976 CIE L*, a*, b* CIELAB üç nokta ölçüm yöntemi olarak bilinmektedir (www. hunterlab.com). X, Y ve Z tristimulus değerleri, rengi sayısal olarak ifade edebilmekle birlikte renk hakkında bilgi vermemektedir. Rengin daha kolaylıkla anlaşılabilir bir tanımını yapmak üzere 1976 yılında CIE, X, Y ve Z tristimulus değerlerinden hesaplanan L*, a* ve b* şeklindeki üç

koordinatı bulunan ve CIELab sistemi olarak adlandırılan bir sistemi tanımlamıştır. Bu parametrelerdeki "*" işareti, daha önce geliştirilmiş farklı renk sistemlerindeki benzer formüllerinden CIE formüllerini ayırt edebilmek için kullanılmaktadır (Yeşil, 2010). CIEL*a*b* renk sisteminde; renklerdeki farklılıklar ve bunların yerleri L*,a*,b* renk koordinatlarına göre tespit edilmektedir. Burada, L* siyah-beyaz (siyah için L*=0, beyaz için L*=100) ekseninde, a* kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır (Oliver vd., 1992; McGuire, 1992). CIEL*a*b* renk alanı Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. CIE L*a*b* renk düzlemi (Acar, 2009)

4. Bulgular

Laboratuvarda yapılan kimyasal analiz (XRF) test sonuçlarına göre; Niğde bölgesinden alınan kalsit örneklerinde (KAL-1) kimyasal saflığın en belirgin göstergesi sayılan $CaCO_3$ oranının en yüksek (%99,04) olduğu tespit edilmiştir. "Empürite" dediğimiz kalsitin kimyasal saflığını bozan kirletici bileşenlerin oranları ise MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 ve SiO_2 için sırasıyla %0,4, %0,06, %0,07 ve %0,21 olarak belirlenmiştir. Niğde bölgesi dışında alınan numune örnekleri sonuçları ile mukayese edildiğinde KAL-1'in en düşük magnezyum (MgO) içeriğine, KAL-3 ve KAL-4 ile birlikte en düşük demir (Fe_2O_3) içeriğine, KAL-2 dışında en düşük silis ve alümina (SiO_2 ve Al_2O_3) içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Tablo 2).

Tablo 2. Kalsit numunelerine ait XRF kimyasal analiz sonuçları

İçerik (%)	KAL-1	KAL-2	KAL-3	KAL-4	KAL-5	KAL-6
MgO	0,393	0,396	0,414	1,307	0,605	1,017
Al_2O_3	0,056	0,030	0,120	0,077	0,175	0,501
SiO_2	0,211	0,145	0,404	0,250	0,453	1,439
P_2O_5	0,006	0,005	0,005	0,022	0,013	0,011
SO_3	0,180	0,043	0,099	0,018	0,011	0,048
$CaCO_3$	**99,04**	96,321	98,792	98,137	98,572	96,51
Fe_2O_3	0,075	3,005	0,071	0,067	0,103	0,253
SrO	0,041	0,056	0,075	0,077	0,058	0,023

Kalsit numunelerine ait beyazlık ve parlaklık ölçüm sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Kalsit numunelerine ait beyazlık ve parlaklık ölçüm sonuçları

	Beyazlık, Sarılık ve Parlaklık Değerleri					CIEL*a*b* Renk Sistemi		
	Ry C/2 Parlaklık	R-457 Parlaklık	DIN 6167 Sarılık	E313 Beyazlık	E313 Sarılık	L*	a*	b*
KAL-1	**94,01**	92,72	1,87	89,71	1,87	**97,64**	0,05	0,97
KAL-2	93,96	93,10	1,21	91,04	1,21	97,61	-0,04	0,66
KAL-3	81,07	78,82	3,79	72,42	3,79	92,16	0,17	1,86
KAL-4	82,59	81,79	1,26	79,53	1,26	92,84	-0,06	0,66
KAL-5	90,59	86,86	5,81	77,92	5,81	96,24	0,61	2,83
KAL-6	82,41	79,94	4,37	73,13	4,37	92,76	0,56	2,01

Laboratuvar analiz sonuçlarına göre; Niğde bölgesinden alınan kalsit numunelerinde (KAL-1) renk (beyazlık ve parlaklık) özelliklerinin en belirgin göstergesi Ry C/2 (parlaklık) oranı ve L* (beyazlık) (ASTM E-313) değerinin en yüksek (sırasıyla %94,01 ve %97,64) olduğu tespit edilmiştir.

5. Sonuçlar

Ülkemizde ve dünyada kalsit minerali birçok sanayi sektöründe dolgu maddesi olarak kullanılmakta olup, kullanıldığı alana göre granül, mikronize ve mikronize+kaplanmış olarak tercih edilmektedir. Maden ocakbaşı (tüvenan) fiyatı çok düşük seyreden kalsitin, mikronize ürün ve özellikle mikronize+kaplanmış ürün olarak katma değeri giderek artmaktadır. Kaplama işlemi kalsitin yüzeyinin bir kaplama kimyasalı (strearik asit vb.) yardımıyla modifiye edilmesi metoduna dayanmakta olup, endüstriyel ölçekte farklı kaplama sistemleri geliştirilmiştir. Türkiye'de yıllık ortalama 8~10 milyon ton kalsit minerali üretilerek ulusal ve uluslararası piyasalara sunmaktadır.

Ülkemizin çeşitli bölgelerinden (Niğde, Aksaray, Muğla ve Çanakkale) temin edilen kalsit numuneleri üzerinde yapılan gerek kimyasal analiz (XRF) gerekse renk (beyazlık) ölçüm sonuçları; Niğde bölgesi kalsit numunesinin kimyasal saflığı ve beyazlığı en yüksek olduğunu göstermektedir. Her maden yatağının kendine özgü jeolojik ve coğrafik oluşum koşulları bulunmaktadır.

Sonuç olarak; Niğde bölgesi kalsit oluşumlarının saflık ve beyazlık olarak diğer bölgelerdeki örneklerle mukayese edildiğinde, $CaCO_3$ (kalsiyum karbonat) oranının en yüksek (%99,04), Ry C/2 (parlaklık) oranı ve L* (beyazlık) (ASTM E-313) değerinin en yüksek (sırasıyla %94,01 ve %97,64) olduğu, empürite ve coğrafi özellikleriyle öne çıktığı tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Acar, K. (2009). Fluoresans Renkler İçeren Boyama Reçetesi Tahmin Algoritmalarında Başarının Artırılmasına Yönelik Yeni Bir Yöntem, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çayırlı, S. (2020). Kalsitin Yüzey Modifikasyonu: Bölüm I. Üretim Teknolojisi ve Kullanılan Donanımlar, Madencilik, 59 (1), s.51-64.
- Delibalta, M.S., (2009). Niğde Ekonomisinde Kalsit ve Endüstriyel Hammaddelerin Önemi, 7. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler

Sempozyumu ve Sergisi, Kuşadası/ Türkiye, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayın No:152, s.207-212.

- DPT, (2001). Devlet Planlama Teşkilatı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I, 8. Kalkınma Planı (2001-2005). Yayın No: 2618, ISBN 975-19-2853-2. Ankara.
- ETKB, (2014). Mavi Kitap, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) ile Bağlı, İlgili ve İlişkili Kuruluşların Amaç ve Faaliyetleri, www.enerji.gov.tr, 302 s, Ankara.
- İMİB, (2019). Bilgi Merkezi, İstatistikler-Maden İstatistikleri, Yıllar itibariyle maden sektörü ihracat rakamları, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, http://www.mapeg.gov.tr/maden_istatistik.aspx (Erişim tarihi: 9 Nisan 2021).
- MAPEG, (2021). Bilgi Merkezi, İstatistikler-Maden İstatistikleri, Maden Üretim Değerleri-Endüstriyel hammaddeler üretimi, Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, http://www.mapeg.gov.tr/maden_istatistik.aspx (Erişim tarihi: 9 Nisan 2021).
- McGuire, R.G. (1992). Reporting of objective color measurements, Hort Science, 27, pp.1254-1255.
- MTA, (2021). Bilgi Merkezi, Endüstriyel Hammaddeler-Kalsit, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit (Erişim tarihi: 9 Nisan 2021).
- Oliver, J.R., Blakeney, A.B., Allen, H.M. (1992). Measurement of flour color in color space parameters, Cereal Chem., 69, pp.546-551.
- Şahin, N. (2008). Kalsit Hakkında Bazı Bilgiler, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Madencilik Bülteni, Sayı: 86, s.48-51.
- Yener, L. (2015). Kalsit (Agrekal, Mikrokal, Nanokal) Katkılı Malzemelerin Kullanımı Farklı Sektörlerde Yaygınlaşarak Hızla Artıyor. Türkiye Madenciler Derneği, Sektörden Haberler Bülteni, Sayı:59, s.40-54.
- Yeşil, Y. (2010). Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- www. hunterlab.com, CIE L* a* b* Color Scale, 1996.

Mineral Endüstrisinde Kullanılan Titreşimli Değirmenler ve Uygulamaları

Öner Yusuf Toraman[1], İsmail Erdağ[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde/Türkiye
[2]Avrasya Madencilik Ltd.Şti., Niğde/Türkiye
otoraman@ohu.edu.tr

Özet: Titreşimli değirmenler ince ve çok ince öğütme, kolloidal öğütme ve nanotozlar ve metalik nanoyapılar gibi farklı ürünler elde etmek için kullanılabilir. Bu değirmenlerin çalıştırılması kolay, enerji tüketimi düşük, ince öğütme için enerji verimliliği yüksek ve ilk yatırım maliyeti düşüktür. Ancak, titreşimin çevreye olan olumsuz etkileri, pahalı anti-titreşim izolasyon önlemleri, çalışma esnasında yüksek gürültü (90-120 dB'e çıkabiliyor), kapasite sorunları (5 ton/saat üzerinde öğütmede sorun oluşmakta, ince öğütme verimi düşmektedir) ve mekanik aksamlardaki arızalar sebebiyle artan bakım maliyeti oluşturmaktadır.
Anahtar Kelimeler: Mineral Endüstrisi, İnce Öğütme, Öğütücü Ortam, Titreşimli Değirmen, Aşınma

Vibrating Mills Used in Mineral Industry and Applications

Öner Yusuf Toraman[1], İsmail Erdağ[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Engineering, Department of Mining Engineering
[2]Avrasya Micronized Mining, Niğde/Turkey
otoraman@ohu.edu.tr

Abstract: Vibratory mills can be used for fine and ultrafine grinding, colloidal grinding and obtaining different products such as nanopowders and metallic nanostructures. These mills are easy to operate, low energy consumption, high energy efficiency for fine grinding and low initial investment cost. However, increased maintenance costs arise due to the negative effects of vibration on the environment, expensive anti-vibration isolation measures, high noise during operation (up to 90-120 dB), capacity problems (grinding over 5 tons/hour causes a problem, fine grinding efficiency decreases) and malfunctions in mechanical parts.

Keywords: Mineral Industry, Fine Grinding, Grinding Media, Vibratory Mill, Wear

1. Giriş

Öğütme prensibi olarak sallama hareketinin uygulanması fikri geçtiğimiz yüzyılda geliştirilmiş olup, cevher hazırlama endüstrisinde belirli ürün tane boyutuna sahip malzeme talebi sürekli artmakta ve titreşimli değirmenler bu ihtiyaçlara paralel olarak sürekli gelişme göstermektedir (Andres and Haude, 2010).

Titreşimli değirmen, vibrasyonlu değirmen (Vibro değirmen) ve PALLA® Vibrating Mill olarak isimlendirilen bu değirmenler, üst üste yerleştirilmiş öğütme ünitelerinden (bölme, oda, hücre, tüp, boru, silindir) oluşmakta, lastik bir takoz veya yaylar üzerinde yer alan bu odalara belirli hızda titreşim verilerek oda içerisindeki malzeme ve bilyaların hareket ettirilmeleri prensibiyle çalışmaktadır. Hareket eden bilyaların cevheri

ezmesi/sıkıştırması sonucu taneler ufalanmaktadır. Bilya şarj oranı hacimce %60-70 (ort. %65) oranındadır. Bilya boyutu ise 10-15 mm aralığındadır (Hacıfazlıoğlu, 2009). Graviteyle çalışan değirmenlere kıyasla bu değirmenlerde montaj yüzeyi 3-4 kat daha düşük, ağırlık 4-5 kat daha az, değirmen gövde maliyeti 6-8 kat daha ucuz ve enerji tüketimi 4-10 kat daha düşüktür (Sidor, 2010).

Titreşimli değirmenler aşağıda belirtilen ürünleri elde etmek için kullanılabilir (Sidor, 2007):

- İnce öğütme (50-100 mikron altı)
- Çok ince öğütme (10-20 mikron altı)
- Kolloidal öğütme (1-5 mikron altı)
- Nanotozlar ve metalik nanoyapılar

Karıştırmalı değirmen ve jet mill'ler ile kıyaslandığında ise bu değirmenler (Pavel ve Panaitescu-Liess, 2018) (Yıldız, 2007) şu avantajlara sahiptir:

- Daha basit
- Çalıştırılması kolay
- Enerji tüketimi düşük, ince öğütme için enerji verimliliği yüksek
- İlk yatırım maliyeti düşük

Özellikle enerji etkinliği ve kolay çalıştırılması bu değirmenleri cazip hale getirmektedir. Ancak, titreşimli değirmenlerin bazı dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Titreşimin çevreye olan olumsuz etkileri
- Pahalı anti-titreşim izolasyon önlemleri
- Çalışma esnasında yüksek gürültü (90-120 dB'e çıkabiliyor)
- Kapasite sorunları (5 ton/saat üzeinde öğütmede sorun oluşmakta, ince öğütme verimi düşmektedir)
- Mekanik aksamlardaki arızalar sebebiyle bakım maliyeti artmaktadır (Pavel ve Panaitescu-Liess, 2018)(Smith, 1974).

İlk yatırım maliyeti düşük olmakla birlikte yapılan ar-ge çalışmaları bu maliyetleri daha da azaltmaya, işletme masraflarını minimize etmeye yönelik olmaktadır. Bu bağlamda, titreşimli değirmenlerden günümüzde beklenen başlıca talepler şu şekildedir (Sidor, 2010):

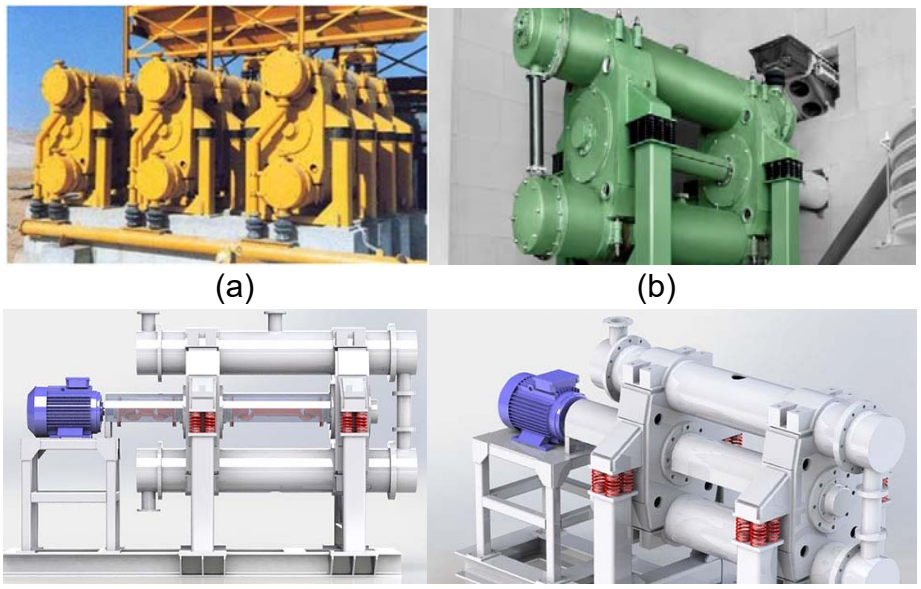
- Tasarım ve imalat (yatırım) maliyetlerinde azalma
- İşletme maliyetinde düşüş
- Tasarım ve üretim sürelerinde düşüş

Bu çalışmada mineral endüstrisinde kullanılan titreşimli değirmenlerdeki en son teknolojik gelişmeler anlatılmakta ve uygulama örneği sunulmaktadır.

2. Titreşimli değirmen tipleri

Titreşimli değirmen, vibrasyonlu değirmen (Vibro değirmen), PALLA® tipi titreşimli değirmen veya üretici firmanın ismi ile adlandırılmaktadır (Şekil 1). Titreşimli değirmen teknolojileri üzerine çalışan belli başlı araştırma kurumları ve firmalar şunlardır:

- Technical University of Clausthal (Almanya)
- Vibrocom Co.(Rusya)
- Activator Co.(Rusya)
- Siebtechnik GmbH (Almanya)
- AUBERA Maschinenfabrik GmbH (Almanya)
- AGH University of Science and Technology from Cracow (Polonya)
- Polytechnic University of Bucharest (Romanya)
- Technical University of Civil Engineering in Bucharest (Romanya)
- General Kinematics Corp. (ABD)



(a) (b)

(c)

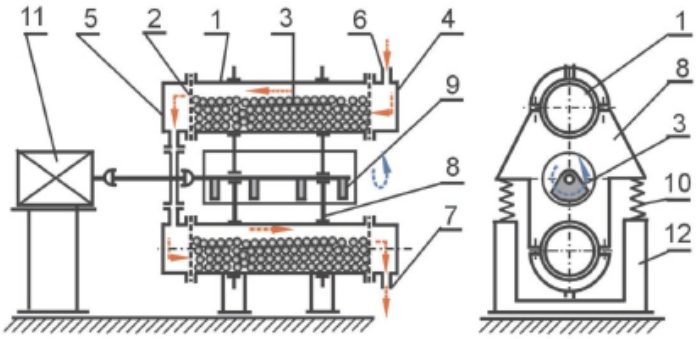
Şekil 1. Titreşimli değirmen örnekleri: PALLA Mill a) (www.mbecoalandmineral.in) b) titreşimli değirmen (www.mbe-cmt.com) vibrasyonlu değirmen c) (http://egeaymakina.com)

Tasarım ve imalat sürelerinde azalma için proses modelleri, değirmendeki yük hareketlerinin modelleri, öğütücü ortam hareketinin modelleri, değirmen yapısının mekanik modelleri, değirmen kurulumunun proses modelleri gibi konular AGH University of Science and Technology from Cracow'da 2005 yılından beri çalışılmaktadır (Sidor, 2010).

Titreşimli değirmenin genel özellikleri şu şekildedir(www.mbecoalandmineral.in):

- Hem kuru hem yaş öğütme
- Farklı öğütücü ortamlar (çubuk, biya, silpebs)
- Farklı malzemelerden (özel çelik, alümina) yapılmış öğütücü ortamlar
- Farklı öğütme silindiri bağlantı seçeneği
- Kesikli ve sürekli öğütme mümkün
- Tozsuz
- Dolaylı soğutma ve ısıtma
- Üniform ürün boyut dağılımı
- Düşük spesifik enerji tüketimi

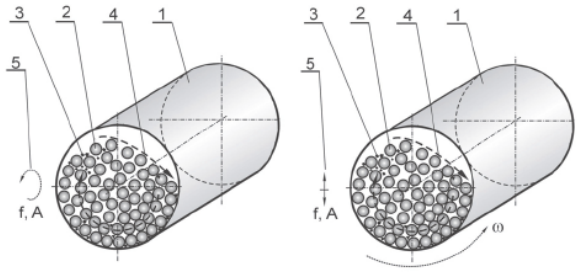
İki bölmeli/silindirli Vibro Mill elemanları Şekil 2'de gösterilmektedir.



1-bölme 2-riddle baffler 3-yük (öğütücü ortam ve malzeme) 4-giriş kapağı 5-çıkış kapağı 6-besleme girişi 7-ürün çıkışı 8-destek yapısı 9-vibratör 10-elastik destek 11-motor 12-çerçeve

Şekil 2. İki bölmeli Vibro Mill elemanları (Sidor, 2010)

Vibro Mill çalışma şekli Şekil 3'de verilmektedir.

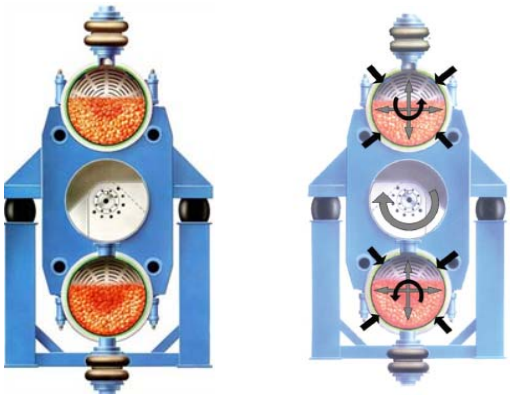


1-ünite 2-öğütücü ortam 3-öğütülmüş malzeme 4-öğütücü ortam hareket yönü 5-ünitenin hareket yönü f-titreşim frekansı A-titreşim genliği ω-açısal hız

Şekil 3. Vibro Mill çalışma şekli a)tüp b)döner-vibrasyon

2.1. Palla mill

PALLA tipi titreşimli değirmen (Şekil 4), 160 farklı tip malzemenin öğütülebildiği ve gerekli ürün boyutu ve dağılımının elde edilebildiği etkin bir öğütücü ekipmandır. İnce ürün yanında çok ince (ultra fine) öğütme de yapılabilmektedir. Günümüzde dünya genelinde kolay çalıştırılabilmesi sayesinde 1400 PALLA Mill tesis edilmiş olup, çok yönlü, yüksek verimlilikte, yumuşaktan çok serte farklı hammadeleri öğütebilmektedir (www.mbe-cmt.com). İlk kurulumda düşük harcamaya karşın maksimum üretim kapasitesi elde edilebilmektedir ve bu yüzden uluslararası alanda standart hale gelen bir titreşimli değirmen konumundadır (https://im-mining.com).



Şekil 4. PALLA Mill kesit görüntüsü ve öğütme prensibi (www.mbe-cmt.com) (Andres and Haude, 2010)

Değirmen iki paralel tüpten (boru şeklinde, tabular) oluşmakta, sert bir çerçeveye monte edilerek taban çerçevesinden lastik yaylarla elastik olarak ayrılmaktadır (Şekil 2). Tüpler çelik veya seramik ile kaplanabilir, öğütücü ortam olarak çubuk-bilya veya silpeps ile yüklenebilir. Ana çerçeveye (gövdeye) monte edilmiş eksantrik tahrikler (sürücüler) tarafından tüplerin dairesel hareketi sağlanır. Tüplere geçen malzeme salınımlı (oscillating) öğütücü ortam malzeme arasında öğütülür (https://im-mining.com). Tablo 1'de PALLA Mill değirmenin ürün özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. PALLA Mill ürün özellikleri (www.mbecoalandmineral.in)

Parametre	Değer
Besleme boyutu	0-15 mm (maks. 0-30 mm)
Öğütme inceliği	10 mikron (havalı sınıflandırıcı ile 3 mikron)
Kapasite	20-12000 kg/saat

PALLA Mill değirmenlerin uygulama alanları ise şu şekildedir (www.mbe-cmt.com):

- Metalik olmayan mineraller ve çimento endüstrisi
- Kimya endüstrisi
- Seramik-refrakter sanayi
- Boyarmadde endüstrisi
- Cevher -metalürjik- ve cam işleme
- Diğer

PALLA Mill piyasada temin edilebilen çok yönlü ve güçlü titreşimli değirmenlerden birisidir (Tablo 2). MBE Coal and Minerals Technology GmbH (Almanya) firmasının ürettiği değirmen olan PALLA® Mill cevher hazırlama endüstrisinde kullanılan kolay çalıştırılan, çok yönlü ve işletme verimi yüksek ekipmanlardır. Havalı sınıflandırma olmaksızın sürekli öğütme yapabilmektedir. Bu değirmenlerde baskın kuvvet darbe (impact) etkisi olup diğer kuvvetler basınç (pressure) ve aşınma (shear) kuvvetleridir (Şekil 5). Boyut küçültme işlemi temelde sürtünme veya besleme malının ivmelendirilmesinden daha çok öğütücü ortamın darbe enerjisinden kaynaklanmaktadır (Andres and Haude, 2010).

Tablo 2. Palla Mill model ve özellikleri (www.mbecoalandmineral.in) (www.mbe-cmt.com)

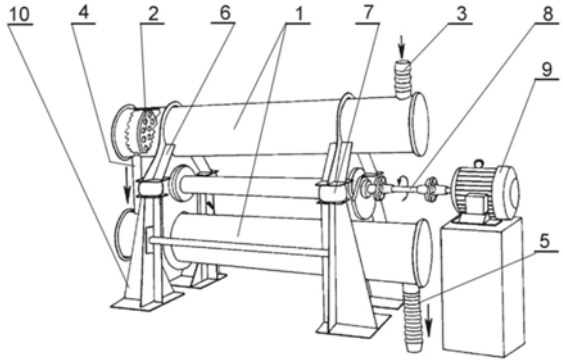
Model	Çap (mm)	Uzunluk (mm)	Kapasite (kg/saat)	Güç (kuru) (kW)	Güç (yaş) (kW)
VM	200	300/600	0.1-150	1.9	-
20U	200	1249	20-500	5.5	-
35U	350	2306	50-3000	22	-
50U	500	3400	200-10000	75	90
65U	650	4525	400-20000	160	200



(a) (b)

Şekil 5. PALLA Mill etkili kuvvetler: darbe (a) basınç ve aşınma (b) (www.mbe-cmt.com)

Humbolth Palla 35U vibro mill elemanları Şekil 6'da gösterilmktedir.

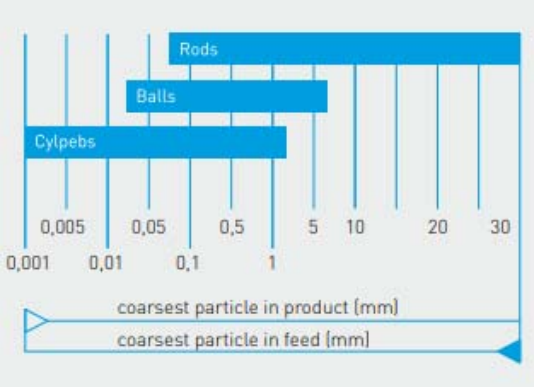


1-değirmen bölmeleri 2-riddle baffler 3-besleme girişi 4-üst bölmeden öğütülmüş malzemenin çıkışı 5-alt bölmeden ürün çıkışı 6-destek yapısı 7-elastik elemanlar 8-vibratör şaftı 9-motor 10-değirmen çerçevesi

Şekil 6. Humbolth Palla 35U vibro mill elemanları (Schubert, 1989)

Öğütme etkisi besleme malı ile öğütçü ortam ve öğütücü ortam ve silindir çeperleri arasında gerçekleşmektedir. Silindirler kelepçeler ve yorulma önleyici (anti-fatigue) vidalarla tutturulmuştur. Bu şekilde silindirlerin güvenli olarak tutturulması ve aynı zamanda kolayca değiştirilmeleri sağlanır. Ayrıca çatlama riski ortadan kalkar, pahalı onarımları ve durma sürelerini önler (www.mbe-cmt.com).

Şekil 7 öğütücü ortam seçimindeki genel eğilimleri göstermektedir. Ayrıca malzeme özellikleri (sertlik, yoğunluk, tane şekli, yüzey özellikleri vb.) öğütücü ortam seçiminde dikkate alınmalıdır. Örneğin kireçtaşı öğütmede öğütme silindirleri çeperlerinde ve öğütücü ortam bilyalarda kaplanma (sıvanma) olmakta ve öğütmeyi olumsuz etkilemektedir. Öğütücü ortam olarak bilya ve silpebs yerine çubuk kullanmak bu etkiyi ortadan kaldırabilir (Andres and Haude, 2010). Öğütücü ortam türü kadar boyutu da etkili olmakta, çok büyük bilya kullanımı öğütme etkinliğini düşürmekte ve çok küçük bilya kullanımında ise beslenen malzeme boyut küçültme olmaksızın değirmeni terk edebilmektedir.



Şekil 7. PALLA Mill öğütücü ortam ve ürün boyutları (www.mbe-cmt.com)

Farklı öğütücü ortam şekilleri farklı impuls geçişleri sağlamaktadır. Şöyle ki;

- Çubuk (Doğrusal darbe enerjisi)
- Bilya (Dakik vuruş enerjisi)
- Silpebs (Doğrusal ve laminer darbe ve sürtünme enerjisi) (www.mbe-cmt.com)

Sonuç olarak, optimum enerji iletimini sağlamak için doğru öğütücü ortam seçimi önemli olmaktadır. Besleme malı öğütme silindirlerine şarj edilir, titreşim sayesinde malzeme öğütücü ortam boşluklarına/aralarına akar ve bu süreçte boyut küçültme ve taşıma aynı anda gerçekleşir. Yatay öğütme silindirlerinden malzemenin spiral taşınması, malzemenin yer değiştirmesi ve titreşim hareketi ile desteklenmesi ile gerçekleşir. Öğütücü ortam türü be boyutu, besleme malı boyutu, malzeme özellikleri ve dairesel harekete bağlı olarak, çıkış açısı ile kapasite kontrol edilir. Boyut küçültme oranı özellikle malzemenin değirmende kalma süresine ve kapasiteyi etkileyen diğer faktörlere bağlıdır (www.mbe-cmt.com).

PALLA Mill değirmenlerde makinanın boyutu yanı sıra şu parametreler de etkilidir (www.mbe-cmt.com):

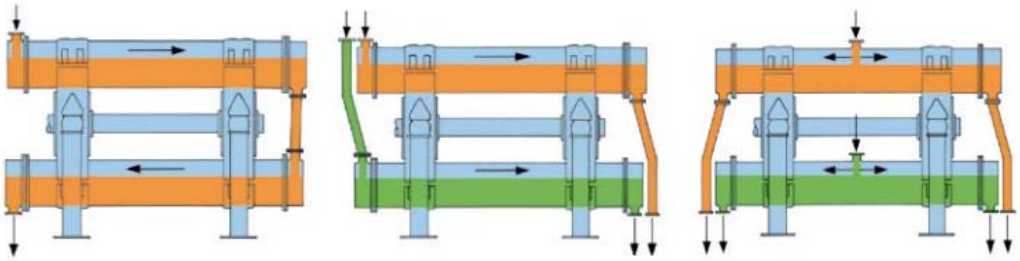
- Frekans
- Titreşim genliği
- Öğütme silindirleri ve öğütücü ortam ayarları

Şekil 8'de PALLA Mill bağlantı şekilleri verilmiştir. Buna göre 3 farklı bağlantı mümkündür:

1.Seri bağlantı: Besleme malı her iki öğütme silindirinden başarıyla geçerken maksimum mesafe katedilir ve en uzun kalma süresi (>12 dakika) elde edilir. Oldukça sert ve kaba (iri) besleme, çok ince nihai ürün eldesi ve uzun süreli öğütme, çözünme ve reaksiyon işlemleri için uygulanır.

2.Paralel bağlantı: Her bir silindir bitmiş ürün ve daha kısa kalma süresi (3-12 dakika) verir ve daha yüksek kapasite oranları elde edilebilir. Öğütülmesi kolay malzemeler için, kapalı devre öğütme için, basit karıştırma (harmanlama) ve çözünme prosesi uygun bir bağlantı şeklidir.

3.Merkezden (ortadan) besleme: Mazleme çıkış kapaklarına doğru akar, öğütme mesafesi ve süresi oldukça kısadır, buna karşın kapasite yüksektir. Boyut küçültme diğer iki bağlantı şeklind ekıyasla daha düşüktür. Sadece az öğütme gerektiren yumuşak malzemeler veya mimkün olduğu kadar kaba (iri) ürün elde etmek (hızlı kimyasal reaksiyonlar ve çözünme prosesleri için) için uygundur.



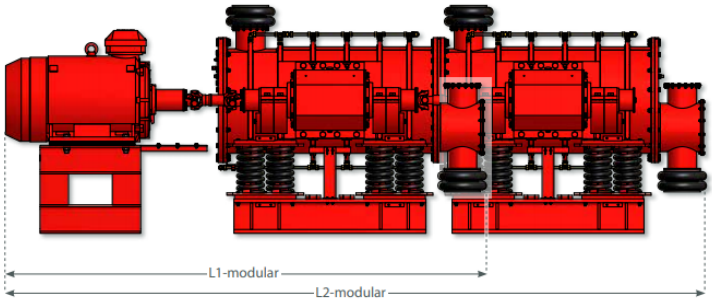
(a) (b) (c)

Şekil 8. Palla Mill bağlantı şekilleri: seri a) paralel b) merkezden besleme c) (www.mbe-cmt.com)

2.2. Siebtechnik eksantrik titreşimli değirmen

Her türlü sertlik derecesindeki kırılgan malzemelerin mekano-kimyasal aktivasyon ve mikro-ince öğütülmesinde kullanılan Alman üretimi “tek tüplü” değirmen (Şekil 9) şu elemanlardan oluşmaktadır (www.siebtechnik-tema.com):

- Silindir öğütme kabı
- Sarmal yaylar
- Ana gövde
- Öğütücü ortam
- Tahrik ünitesi



Şekil 9. Siebtechnik eksantrik titreşimli değirmen (www.siebtechnik-tema.com)

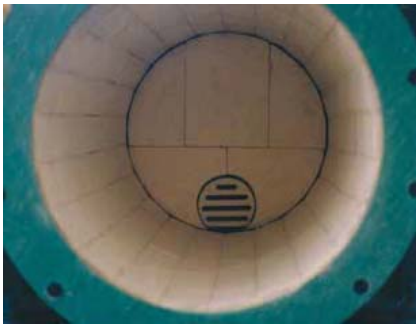
Bu değirmenin çok farklı kullanım alanı bulunmaktadır:

- Yapı endüstrisi
- İlaç üretimi
- Biokütle hazırlama
- Kimya endüstrisi
- Seramik endüstrisi
- Hayvan yemi endüstrisi

Darbe kuvvetinden kaynaklı mekanik yükle, malzemedeki kristal yapı kısmen bozulmakta ve enerji depolanmaktadır. Oldukça reaktif şartlarda sonuçlanan bu durum şu özelliklere öncülük etmektedir:

- Reaktivitede artış
- Çözünürlükte artış
- Manyetik özellikler
- İletkenlik
- Diğer fiziksel özellikler

Değirmen tüpleri iç astar olarak aşınmaya karşı dayanıklı özel çelik, seramik (Şekil 10), kauçuk veya elastomerden imal edilebilmektedir.



Şekil 10. Alüminadan (Al_2O_3) yapılan seramik değirmen astarı (www.siebtechnik-tema.com)

2.3. General Kinematics titreşimli değirmen

ABD firması olan General Kinematics bu değirmenleri 1980'lerde geliştirmeye başlamış, başlangıçta kapasite ve verim sınırlı ve karmaşık sürücü bağlantıları

yüzünden birim malzeme başına yüksek enerji tüketimi söz konusu iken günümüzde artan verim, kapasite ve uygulamalar ile yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 11). Bu değirmenler özellikle şu malzemelerin tersiyer (üçüncü kademe) öğütme aşamasında kullanılmaktadır: Granit, kireçtaşı, demir cevherleri (hematit ve manyetit). Bu malzemeler 200-325 meş boyutlarına küçültülebilmektedir.



Şekil 11. General Kinematics titreşimli değirmen (www.e-mj.com)

Bu değirmenlerin kurulum ve yerleştirilmeleri kolaydır. Büyük ölçekli olanlar beton zemin üzerine epoksi ankraj civataları ile (20-25 cm kalınlıkta) yerleştirilmektedir. Öğütücü ortam tipi olarak (Tablo 3); çelik, alüminyum oksit, zirkon, tungsten karbit ve kauçuk kullanılabilmektedir.

Tablo 3. Öğütücü ortam özellikleri (www.e-mj.com)

Malzeme	Astar Tipi	Aşınma Hızı	Servis Ömrü
Zirkonyum oksit	Alüminyum tuğla	3.1 mm/yıl	6-8 yıl
Tungten karbit	Sertleştirilmiş çelik	1.5 mm/yıl	7-9 yıl
Altın liç prosesi	Alüminyum	<1.5 mm/yıl	8-10 yıl

Öğütme ve aşındırma etkisi ile oluşan enerji astara veya makinaya değil öğütücü ortama aktarılmakta ve hareket bilya-bilya etkileşimi oluşturmakta olup çok az bilya-astar teması olmaktadır. Bu sayede öğütücü ortam ömrü diğer değirmenlere kıyasla %30-50 daha fazla olmaktadır.

2.4. AUBERA titreşimli değirmen

Kömür, kimyasallar, seramik, taş ocağı endüstrisi gibi alanlarda kullanılan Alman üretimi değirmende, linyit, taş kömürü, kül, kok, dolomit, mermer, silis kumu, kireçtaşı, bentonit, kireç, jips, puzzolan, boksit, demir oksit, ferrosilikon, alüminyum oksit, zirkonyum vb. malzemelerin öğütülmesinde kullanılmaktadır. AUBERA titreşimli değirmen (Şekil 12) uygulama kapsamı Tablo 4'de verilmektedir.



Şekil 12. AUBERA titreşimli değirmen (http://tlt.as)

Tablo 4. AUBERA titreşimli değirmen uygulama kapsamı

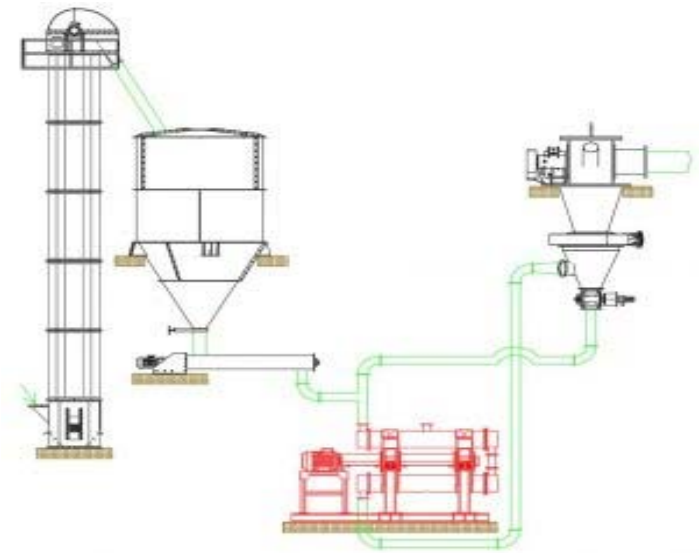
Parametre	Değer
Kapasite	12 m^3/saat'e kadar
Besleme boyutu	~16 mm
Nihai ürün boyutu	<25 mikron'a kadar
Boyut küçültme oranı	1:30
Güç	132 kW

İki tüplü (öğütme silindiri) yanı sıra 3 tüplü değirmenler de özellikle daha yüksek kapasiteler için imal edilebilmektedir.

3. Ülkemizdeki uygulama örnekleri

Ülkemizde Mikron Madencilik ve Makina Sanayi (Eskişehir) 1993 yılından beri vibro değirmen imal etmekte (Şekil 13) olup referansları şu şekildedir (www.mikronmadencilik.com):

- Aliağa Mürekkep (KARBON SİYAHI)
- Adana (KALSİT)
- Mersin (DEMİROKSİT)
- Miner Madencilik (POMZA)
- Agri Science (TARIM İLACI - GÜBRE)
- Mikron Madencilik (PİLOT TESİS)



Şekil 13. Vibrasyonlu değirmen öğütme akım şeması (http://egeaymakina.com)

4. Sonuç

Titreşimli değirmen, vibrasyonlu değirmen (Vibro değirmen), PALLA® tipi titreşimli değirmen veya üretici firmanın ismi ile adlandırılmaktadır. MBE Coal and Minerals Technology GmbH (Almanya) firmasının ürettiği değirmen olan PALLA® Mill cevher hazırlama endüstrisinde kullanılan kolay çalıştırılan, çok yönlü ve işletme verimi yüksek ekipmanlardır.

Her türlü sertlik derecesindeki kırılgan malzemelerin mekano-kimyasal aktivasyon ve mikro-ince öğütülmesinde kullanılan Alman üretimi “tek tüplü” titreşimli değirmenler, yapı endüstrisi, ilaç üretimi, biokütle hazırlama, kimya endüstrisi, seramik endüstrisi ve hayvan yemi endüstrisinde kullanılmaktadır.

ABD firması olan General Kinematics titreşimli değirmenleri özellikle granit, kireçtaşı, demir cevherleri (hematit ve manyetit) gibi malzemelerin tersiyer (üçüncü kademe) öğütme aşamasında kullanılmaktadır.

Almanya üretimi AUBERA titreşimli değirmenler ise linyit, taş kömürü, kül, kok, dolomit, mermer, silis kumu, kireçtaşı, bentonit, kireç, jips, puzzolan, boksit, demir oksit, ferrosilikon, alüminyum oksit, zirkonyum vb. malzemelerin öğütülmesinde kullanılmaktadır.

Kaynaklar

- Andres K. and Haude, F. (2010). Application of The Palla Vibrating Mill in Ultrafine Grinding Mill Circuits, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol.110, pp.125-131.
- Hacıfazlıoğlu, H. (2009). İnce ve Çok İnce Öğütme İçin Alternatif Değirmen Tiplerinin Tanıtılması, AKÜ Fen Bilimleri Dergisi, 2009-01, pp.17-30.

- MBE Minerals Palla Mill is Very Viable for Ultra Fine Grinding, (2010). https://im-mining.com/2010/10/06/mbe-minerals-palla-mill-is-very-viable-for-ultra-fine-grinding/ (Erişim tarihi: 26 Ekim 2019).
- Ronald Fruit, Putting Destructive Vibratory Energy to Productive Use in Grinding, (2014).
- https://www.e-mj.com/features/putting-destructive-vibratory-energy-to-productive-use-in-grinding/ (Erişim tarihi: 27 Ekim 2019).
- Schubert, H. (1989). Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Leipzig, WEB Deutscher Verlag für Grundstuffindustrie, VLN 152-915/98/89.
- Sidor, J. (2007). Mechanical devices used for production of metallic ceramic-metallic alloys or nano-materials, Archives Metallurgy and Materials, 52(3), pp.407-414.
- Sidor, J. (2010). A Mechanical Layered Model of a Vibratory Mill, Mechanics and Control, 29(3), pp.138-148.
- Smith, E.A. (1974). Grinding very hard and very soft materials, Processing 16, Nov. 1974.
- Yıldız, N. (2007). Cevher Hazırlama, Ertem Basın Yayın, Ankara, 504 s.
- https://www.mbe-cmt.com/index.php?id=51 (Erişim tarihi: 26 Ekim 2019)
- https://www.mbe-cmt.com/fileadmin/user_upload/Download_Produktflyer/mbe_Palla_e_RZ_120305.pdf (Erişim tarihi: 26-10-2019)
- https://www.mbecoalandmineral.in/palla_mill.php (Erişim tarihi: 26 Ekim 2019)
- https://im-mining.com/2010/10/06/mbe-minerals-palla-mill-is-very-viable-for-ultra-fine-grinding/ (Erişim tarihi: 26 Ekim 2019)
- http://egeaymakina.com (Erişim tarihi: 26 Ekim 2019)
- http://www.mikronmadencilik.com (Erişim tarihi: 26 Ekim 2019)
- https://www.siebtechnik-tema.com/wp-content/uploads/2017/06/wb238e-ESM.pdf (Erişim tarihi: 27 Ekim 2019)
- http://tlt.as/Undersider/documents/VibratingMill.pdf (Erişim tarihi: 27 Ekim 2019)

Atık Yumurta Kabuğunun Değerli Ve Kullanılabilir Ürünlere Dönüştürülebilirliği

Diler Katırcıoğlu-Bayel
Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye
dkatircioglu@ohu.edu.tr

Özet: Son yıllarda, yeryüzünde yaygın bir şekilde tüketilen yumurta kabuğu atığının oluşturduğu çevre kirliliğini azaltmak ve doğal kaynakların korunması sağlamak amacıyla geri dönüşümün önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Sanayileşmenin çok hızlı gelişmesi, doğal kaynakların tüketilmesine ve doğal kaynakların yerine ikame olarak kullanılabilecek yeni malzemelere ihtiyaç duyulmasına neden olmuştur. Farklı kaynak araştırma çalışmaları neticesinde endüstriyel ve evsel atıkların geri dönüşümü önem kazanmış ve bu konuda araştırmalar sürdürülmüştür. Endüstride boyalar, kâğıt kaplamada kullanılan malzemeler, yapıştırıcılar, dolgu maddeleri, baskıda kullanılan mürekkepler, plastikler gibi birden çok alanda mikronize ürünlere duyulan ihtiyacın her geçen gün daha da arttığı düşünüldüğünde doğal kaynakların korunması için geleneksel malzemelere nazaran daha ekonomik ve daha iyi mekanik özelliklerde alternatif bir biyo-dolgu malzemesi üretme konusu oldukça önemli bir durum haline gelmiştir.
Anahtar Kelimeler: Yumurta kabuğu, Atık, Geri dönüşüm, Biyo-dolgu, Kompozit malzeme

1. Giriş

Her ülke genelinde binlerce çevre kirletici maddeler ve gıda atığı vardır. Bu atıklardan biri yumurta kabuğudur. Yumurta kabuğu atıkları, toksik sızıntı ve sera gazı emisyonlar hava kirliliği, toprak ve kaynak suyu kirliliği gibi çevre sağlığını etkileyecek sorunlara yol açabilmektedir. Yumurta zarının içinde bulunan yüksek miktarda protein zaman geçince çürüyerek zehirli hale gelmekte ve çevreye kötü kokular yaymaktadır. İnsan sağlığını tehdit eden bu atıkların bertaraf konusu araştırılması ve değerlendirilmesi gereken bir durum haline gelmiştir (Güneş, 2019).

En yaygın kullanılan inorganik dolgu maddelerinden biri kalsiyum karbonattır ($CaCO_3$) (De Paula vd., 2008). Bunun nedeni, düşük maliyeti, polimerik bir matristeki sertlik ve iyi parçacık dispersiyonu gibi mekanik özellikleri iyileştirmede sağladığı yüksek kapasitesidir. Doğal kaynakların tükenmesini önlemek atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusu üzerinde çalışılması gereken önemli bir konudur. Dünyada hızla gelişen sanayileşme süreci bireyleri daha çok tüketime yönlendirmiş, bunun sonucu olarak da üretilen atık miktarı çok hızlı bir biçimde artmıştır. Literatürde bazı araştırmalar polimer malzeme üretiminde çeşitli katkı maddelerinin bir kısmı yerine; odun, tahıl, yumurta kabuğu gibi biyo-esaslı dolgu maddelerinin kullanılabildiğini öne sürmüştür. Yumurta kabuğu, ağırlıkça %95 kalsiyum karbonat ve ağırlıkça %5 organik materyal içeren kalsit formunda bir biyo-materyaldir. Bu atığı, geleneksel kalsiyum karbonata benzer bir bileşime sahip olduğu için biyo-dolgu maddesi olarak kullanmak mümkündür. Bu dolgu maddeleri maliyeti düşürmekle birlikte, karışımda özgül ağırlık, E-modülü, baskıya dayanıklılık, direnç, sertlik, ısı dayanıklılığı gibi değerleri artırarak, klasik polimer kompozitlere göre daha üstün fiziksel özellik sağlamaktadır (De Paula vd., 2008; Adal, 2018).

Tavuk yumurtası kabuğu, çevreyi tehdit eden tehlikeli atıklardan biridir. Fakat endüstrisinin gelişmiş olduğu ülkelerde yumurta ve yumurta ürünleri tarımsal bir yan ürün olarak belirlenmiştir. Son yıllarda toplumda çevre bilincinin gelişmesiyle ve değişen yasal düzenlemelere göre atıkların bertaraf edilmesi elzem bir konu halini almıştır. Bu amaç doğrultusunda üreticiler, çevreye duyarlı ürünler üretmek ve sunmak üzere kullanılan kimyasal madde miktarını azaltmak için alternatif yaklaşımlar araştırmaktadır. Yapılan araştırmalarda katkı maddelerinin bir kısmı yerine biyo-dolgu maddesi kullanılmasını içermektedir.

Ticari kalitede yumurta kabuğunun kalınlığı 300-350 mikrometredir. Kurutulmuş bir yumurta kabuğunun ağırlığı 5-6 g'dır ve yumurtaların dış kabuğu, yumurtanın toplam ağırlığının %10-11'ini oluşmaktadır. Ortalama bir yumurta kabuğu yaklaşık %94-97 kalsiyum karbonat, % 0,3 fosfor, sodyum ve magnezyum ile düşük miktarda potasyum, çinko, manganez, demir, bakır silika, molibden içerir. Bu özellikleri yumurta kabuğunun uygun geri dönüşüm işlemleri ve farklı karışım oranlarıyla yeni malzemelerin üretiminde kullanılabilecek, araştırılmaya değer nitelikte olduğunu göstermektedir (Igwe, 2012).

Yumurta kabuğu atıkları katma değer kazandırılarak yeni ürünlere dönüştürülmezse çöp olarak atılacak ve çevreye zarar verecektir. Bu çalışma, doğal kaynakların tükenmesini önlemek, atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusuna umut verici nitelikte bir çalışmadır.

2. Yumurta Kabuğu

İnsanlar tarafından çokça tüketilen yumurta protein, yağ ve vitamin içeren sağlam bir besleyici besin kaynağıdır. Tavuğun yumurtası; yumurta kabuğu, yumurta akı ve yumurta sarısından meydana gelmektedir. Yumurta kabuğu, yumurtanın dış görünümünü verir ve yumurtayı dış darbelerden muhafaza eder. Bir yumurta kabuğu meydana geldiği hayvanın türüne, aldığı besinlere göre renk değiştirir. Yumurtan kabuğunun kahverengi veya beyaz oluşu kabuğun sahip olduğu maddelerde değişikliğe neden olmaz. Yumurtanın kabuğu öğütülerek diş bakımı ürünlerinde, plastik madde üretiminde, yem katkı maddesi olarak, kozmetikte, evsel temizleyici maddeler gibi değişik sektörlerde katkı ve takviye malzemesi olarak kullanılır (Güneş, 2019). Yumurta kabuğu, yumurtanın içerisindeki embriyoyu çevreleyip mikroorganizmaların girişinden koruyan ve embriyonun iskeletinin oluşması için gereken kalsiyumu sağlayan yapıdır (Fotoğraf 1). Yumurta kabuğu geçirgen birkaç tabakadan oluşur ki bu tabakalar embriyonun solunum yapabilmesine imkân sağlayacak olan gazları ve sıvıları geçirebilen yapıdadır (Neves, 1998; Adal, 2018).



Fotoğraf .1 Yumurta kabuklarının görünümü

Yumurta kabuğu hem inorganik hem organik maddelerden meydana gelmektedir. Çok miktarda kalsiyum karbonattan meydana gelen yumurta kabuğunun kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Yüksek kalsiyum karbonat içermesinden ötürü yumurta kabuğu, kalsitin kullanıldığı bütün ürünlerde ikame ürün olarak kullanılabilir (Fotoğraf 2).

Çizelge 1. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimleri

Kimyasal Bileşimi	Kütlece (%)
Fe_2O_3	0,011
CaO	51,725
K_2O	0,043
P_2O_5	0,216
Al_2O_3	1,256
MgO	0,521
Na_2O	0,091
LOI	46,5



Fotoğraf 2. Öğütülmüş yumurta kabuğu (A); öğütülmüş kalsit (B)

2.1. Yumurta kabuğu atığı

Tüm Türkiye'de çok yüksek miktarda çevreye zarar veren gıda atığı bulunmaktadır. Bu gıda atıkları, zehirli atık sızıntısı, çevreyi rahatsız eden pis koku ve sera gazı emisyonu gibi konuların baş sebebidir. Bu atıklar toprak kirliliği, hava ve içme suyu kirliliği gibi önemli insan ve doğa sağlığını etkileyen sorunlar ortaya çıkarabilir. Bu sorunlara neden olan yumurta kabuğu kirliliği, yumurta zarında bulunan çok miktardaki proteinin çürüyüp zehirli hale gelmesi ile ortaya çıkmaktadır. Bu ortaya çıkan kirlilik aynı zamanda çevreye pis kokular yaymaktadır. Bu zararlı atıkları ortadan kaldırmak oldukça meşakkatli ve maliyetli olduğu için bu konunun üzerinde durulması ve sorunun ortadan kaldırılması için çözümler ortaya konulması gerekmektedir (Mohammadi vd., 2014; Güneş, 2019).

Yumurtalar kullanıldıktan sonra, yumurta kabuğu çöp olarak görülür. Fabrikalar bu atığı potansiyel bir çevresel kirletici olarak depolamaktadır. Yumurtanın kabuğu toplam yumurtanın %10-11'ini oluşturduğundan, bir yılda üretilen yumurta kabuğu miktarı yüksek bir seviyeye ulaşır. Çok yüksek miktarlarda üretilmesi ve atık olarak görülmesi nedeniyle, bu malzemeyi farklı alanlarda kullanılmak üzere çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Rivera vd., 1999). TÜİK verilerine göre Türkiye genelinde 2020 yılında toplam 19 milyar 788 milyon adet yumurta üretilmiştir. Her bir yumurta kabuğunun yaklaşık 2,2 g kalsiyum karbonat formunda kalsiyum içerdiği düşünülürse yıllık 43533,6 ton yumurta kabuğu açığa çıkmaktadır.

2.2. Yumurta kabuğunun kullanım alanları

Yumurta kabuğu içindeki birincil mineral içeriği kalsiyum karbonat olup çok fazla miktarda tüketim nedeniyle ciddi bir katı atık sorunu haline gelmiştir. Yumurta kabuklarının doğa üzerinde yarattığı kirliliği azaltmak için çeşitli çözümler geliştirilmiştir. Genellikle yumurta kabukları toz halinde kullanılır, toz haline getirilen bu kabuklar doğal bir kalsiyum kaynağıdır.

2.2.1. Tıp ve kozmetik alanında kullanımı

Günümüzde yumurta kabukları, tıp ve kozmetik gibi sektörlerde katkı maddesi veya hammadde olarak kullanılmaktadır. Yumurta kabuğu tozu kemik kusurlarında ve kemik

güçlendirme süreçlerinde katkı maddesi olarak tercih edilmektedir. Mohammadi vd. (2014) yaptıkları çalışmada yumurta kabuğunun kemik onarımı ve organ nüfuzunda kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir.

2.2.2. Gıda alanında kullanımı

Yumurta kabuğu, kalsiyum açısından oldukça zengin bir madde olduğu için katkı maddesi olarak ekmek yapımında kullanılabilir. Öğütülmüş yumurta kabuğunun insanın kalsiyum ihtiyacını karşılaması için belirli oranda un ile birlikte hamura eklenmesi suretiyle yapılan ekmeklerin, sertliğinin düştüğü ve hacminin de artığı gözlemlenmiştir (Adal, 2018). Hassan (2015) yaptığı çalışmada yumurta kabuğunun diyette kullanılabilecek bir Ca kaynağı olduğunu ifade etmiştir. Çalışmada bisküvinin yumurta kabuğu tozu ile zenginleştirilmesinin kimyasal kompozisyon, fiziksel, duyusal nitelikler ve mineral biyo yararlılığı üstüne etkileri araştırılmıştır. Sonuçta, yumurta kabuğu tozu takviye edilen bisküvilerin Ca içeriğinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Yumurta kabuğu tozu ilavesinin % 6 seviyesine kadar gevreklik, tat ve aroma bakımından kontrol örnekleri ile benzerlik gösterdiği, % 9 seviyesinde ise tat ve görünümü önemli düzeyde etkilediği belirlenmiştir.

2.2.3. Hayvan yemi ve gübre olarak kullanımı

Yumurta kabuğu hayvan yemi için katkı maddesi ve yüksek kalsiyum, magnezyum ve fosfor içerikli gübre olarak da kullanılılabilmektedir. Oliveira vd. (2013) yaptıkları çalışmada yumurta kabuğu tozunun avantajını doğal kalsiyum kaynaklarına nazaran daha düşük seviyelerde toksik madde içermesi olarak ifade etmişlerdir. Ayrıca zaman zaman bu atığın yüksek miktarda kalsiyum ve nitrojen içeriğinden ötürü gübre olarak kullanıldığını da belirtmişlerdir. Bununla birlikte, mikrobiyal aktiviteyi desteklediği için doğru yönetilmemesi durumunda yumurta kabukları potansiyel bir endüstriyel çevre kirletici atık haline dönüşebilmektedir. Yumurta kabuğu yaklaşık 80 C°'de ön işleme tabi tutarak mikrobiyal bulaşmanın azaltılması sağlanarak kümes hayvancılığında yem olarak kullanılabilmektedir (Rivera vd., 1999).

2.2.4. Kâğıt üretiminde kullanımı

Kâğıt, tüm dünyada yılların geçmesi ile temel ihtiyaç maddelerinden biri haline gelmiştir. Bu amaçla değişik hammadde arayışına girilmiştir. Yoo ve Shieh (2009) da yaptıkları çalışmada yumurta kabuğunun ink-jet yazıcılarda kullanılan kâğıtlarda kaplama pigmenti olarak kullanımını araştırmışlardır. Yine bu doğrultuda 2016 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesinde yumurta kabuğundan, kaliteli baskı yapılabilen, dayanıklı kâğıt üretilmiştir. Odun lifleri ve öğütülen yumurta kabuklarıyla yapılan çalışmalar neticesinde dayanıklılığı yüksek kâğıt elde edilmiştir. Kıllı vd. (2017) bir çalışmada yumurta kabuklarından elde edilen kâğıtların kullanılan diğer kâğıtlara göre fiziksel ve optik özellikler bakımından daha dayanıklı ve daha uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Kâğıt üretiminde kalsiyum karbonat yerine yumurta kabuğu kullanımı ülke ekonomimize 20 milyon liralık bir gelir sağlamıştır.

2.2.5. Biyodizel üretiminde kullanımı

Wei vd. (2009) yayımlamış oldukları çalışmada, biyodizel üretiminde yumurta kabuğunun katı katalist olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Kabuğun, yalnızca kalsinasyon muamelesinin ardından oldukça aktif ve tekrar kullanılabilir bir katı kataliste dönüştüğünü bildirmişlerdir. Kalsine edilmiş yumurta kabuğunun, biyodizel oluşumu için metanol aracılığı ile bitkisel yağın transesterifikasyonu için yüksek

seviyede bir aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Kabuğun bu şekilde kullanımı, atık olarak görülen bir malzemenin geri dönüşümünü sağlarken, üretim sürecine ekonomik anlamda katkı sağlamıştır. Ayrıca katalist üretiminin maliyetini düşürerek, biyodizel üretiminin genel maliyetini de düşürdüğünü öne sürmüşlerdir.

2.2.6. Kompozit malzeme üretiminde kullanımı

Kompozit malzeme üretiminde de yumurta kabuğu tozu çeşitli amaçlar doğrultusunda, çeşitli matrislerin içerisine ilave edilerek araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda, yumurta kabuğu tozu kompozit malzeme üzerinde mekanik dayanım, ısı ve elektriksel yalıtım, yanma ve tutuşma hızı, su alma oranı, yüzey pürüzlülüğü gibi parametreler araştırılmıştır. Özğan (2019) yaptığı çalışmada yumurta kabuğu tozu ilavesi ile kompozit malzemenin ateşe karşı direncinin arttığını, yanma ve tutuşma hızının düştüğünü belirlemiştir. Kompozit malzemede, yumurta kabuğu tozu oranının artmasıyla çekme dayanımının arttığı fakat belirli bir orandan sonra çekme dayanımının azaldığını tespit etmiştir. Ayrıca kompozit malzemede yumurta kabuğu tozu oranı artışı sertlik değerinde artışa neden olmaktadır (Özğan, 2019). Kompozit malzemeler farklı oranlarda yumurta kabuklarıyla takviye edilmiş epoksi matris ile üretilmiştir. Bu çalışmada kompozit malzemelerine %20 yumurta kabuğu eklenerek yapılan deneylerde, maksimum eğilme mukavemeti ve sertliğinin elde edildiği paylaşılmıştır (Shashir, 2017; Güneş, 2019). Gürlek vd. (2015) yaptıkları bir çalışmada poliüretan köpük malzemelerine farklı miktarlarda yumurta kabuğu tozu ekleyerek ısı transfer katsayısını ve basınç dayanımını incelemişlerdir. Belirli mesafelerde direnci arttırdığını ve ısı transfer katsayısını hafifçe artırdığını bulmuşlardır. Binici vd. (2013) atık pil kömürü ve yumurta kabuğunun radyasyon tutucu materyal olarak kullanılmasını incelemişlerdir. Yumurta kabuğu takviyeli kompozit malzemenin kalınlığına bağlı olarak lineer soğurma katsayısını pozitif bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir. Radyasyon tehlikesi yüksek olan yerlerde kalkan olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Lunge vd. (2012) yaptıkları bir çalışmada, seçici bir şekilde sudan florür moleküllerinin uzaklaştırılması için, yumurta kabuğu kullanarak kompozit bir malzeme ürettiklerini açıklamışlardır.

Yumurta kabuklarının doğal lastiklerin bazı mekanik ve fiziksel nitelikleri üzerindeki etkisi Mohammed vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir. Aynı zamanda, bu çalışma çevre kirliliğini azaltma konusuna katkı sağlamıştır. Yumurta kabuğu atığı türevleri sulu çözeltilerden kurşun, kadmiyum ve bakır gibi iki değerlikli metal iyonlarının etkin bir biçimde uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir (Adal, 2018).

Yumurta kabukları üzerinde yapılan çalışmalardan bazıları da şunlardır; katı hal tepkimesi, fosforik asit kullanımı, sinterleme ve çöktürme yöntemleri sayesinde kabuk içinde olan kalsiyumun, kalsiyum fosfat biyoseramiklerine çevrilmesi (Rivera vd., 1999; Pankaew vd., 2011). Chojnacka (2005) yumurta kabuğunun sorbent olarak kullanılması adına çalışma yapmıştır. Yaptığı bu çalışmada, öğütülmüş yumurta kabuklarının diğer adsorban maddelere göre daha az maliyetli olduğu ve daha iyi emilim gücüne sahip olduğu sonucuna varmıştır.

3. Sonuçlar

Gelişen teknoloji ile Dünya'da ve Türkiye'de katkı malzemelerinin günlük yaşamda kullanılmaları gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır. Tüm Dünya'da çok yüksek

miktarda çevreye zarar veren gıda atığı bulunmaktadır. Bu gıda atıkları, zehirli atık sızıntısı, çevreyi rahatsız eden pis koku ve sera gazı emisyonu gibi konuların baş sebebidir. Bu atıklar toprak kirliliği, hava ve içme suyu kirliliği gibi önemli insan ve doğa sağlığını etkileyen sorunlar ortaya çıkarabilir. Bu sorunlara neden olan yumurta kabuğunu geleneksel kalsiyum karbonata benzer bir bileşime sahip olduğu için biyo-dolgu maddesi olarak kullanmak mümkündür. Bu dolgu maddeleri maliyeti düşürmekle birlikte, karışımda özgül ağırlık, E-modülü, baskıya dayanıklılık, direnç, sertlik, ısı dayanıklılığı gibi değerleri artırarak, klasik polimer kompozitlere göre daha üstün fiziksel özellik sağlamaktadır.

Doğal kaynakların tükenmesini önlemek atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusu üzerinde çalışılması gereken önemli bir konudur. Yumurta kabuğu atıkları katma değer kazandırılarak yeni ürünlere dönüştürülmezse çöp olarak atılacak ve çevreye zarar verecektir.

Kaynaklar

- Adal, S. (2018). Yumurta kabuğu tozu kullanılarak mineral madde bakımından zenginleştirilen ekmelerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, M.C.B.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü**,** Manisa, s. 35-43.
- Binici, H., Temiz, H., Sevinç, A.H., Eken, M. ve Küçükönder, A.(2013). Atık pil kömürü ve yumurta kabuğunun radyasyon tutucu materyal olarak üretimde kullanılması. K.S.U. Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1), 8-14, 2013.
- Chojnacka, K. (2005). Biosorption of cr (III) ions by eggshells. Journal of Hazardous Materials, 121(3), 167-173.
- De Paula, H.A., Becker, J.G. and Davis, A.P. (2008). Characterization of the uptake of divalent metal ions by a hatchery residual, Environ. En. Sci., 25(5), 737-746.
- Güneş, A. (2019). Yumurta kabuğu takviyeleri polimer esaslı kompozitlerin mekanik davranışının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, B.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü**,** Batman, s. 13- 52.
- Gürlek, G., Oğurol H. ve Erden S. (2015). Kapalı kalıpta üretilen poliüretan köpük malzemesine yumurta kabuğu tozu ilavesinin ısı iletim katsayısına ve basma dayanımına etkisi. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü**,** 3.Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu.
- Hassan, N.M.N.(2015). Chicken egg shell powder as dietary calcium source in biscuits. World Journal Of Dairy&Foodsciences, 10(2), 199-206.
- Igwe, I.O., Onuegbu, G.C. (2012). Studies on Properties of Eggshell and Fish Bone Powder Filled Polypropylene. Amerikan Journal of Polymer Science, 2(4), 56-61.
- Kıllı, U., Tutuş, A., Çiçekler, M. ve Özdemir, F. (2017). Atık ofis kâğıtları ve yumurta kabuklarından yazı-tabı kâğıdı üretimi. H.Ü.I. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı**,** Şanlıurfa.
- Lunge, S. (2012). Alumina supported carbon composite material with exceptionally high defluoidation property from eggshell waste. Journal Of Hazardous Materials**,** 161-169.
- Mohammadi, M., Lahijani, P. and Mohamed, A. (2014) Refractory dopant incorporated cao from waste eggshell as sustainable sorbent for CO_2 capture; experimental and kinetic studies. Chemical Engineering Journal**,** 243, 455-464.

- Mohammed, M.R. and Hadi, A.N. (2012). Effect of eggshells powder on some mechanical and physical properties of natural rubber. The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, 12, 446-458.
- Neves, M.A. (1998). Alternativas para valorizaçao da casca de ovocomo complomentoalimentar e em implantesósseos. UFSC, Florianopolis.
- Oliveira D.A., Benelli P. and Amante E.R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. Journal Of Cleaner Production, 46, 42-47.
- Özğan, A.O.(2019). Plastik kompozit üretiminde odun ve yumurta kabuğu kullanımının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, K.S.İ.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Kahramanmaraş,1-15.
- Pankaew, P., Hoonnivathana, E., Limsuwan, P. and Naemchanthara, K. (2011). Synthesis and phase transformation of calcium phosphate prepared from chicken eggshells and ammonium phosphate. Advansed Materials Reseach, 214, 182-186.
- Rivera, E.M., Araiza, M., Brostow, W., Castaño, V.M., Díaz-Estrada, J.R., Hernández, R. and Rodríguez, J.R. (1999). Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. Materials Letters, 41(3), 128-134.
- Shashir, S., Apsarraj A., Shashidhar A. and Basavaroodh A. (2017). Experimental investigation of mechanıcal properties of egg shell powder reinforced with epoxy. Department of Mechanical Engineering, 1S.I.E.T.Vijayapur, India, JETIR, ISSN 2349-5162.
- Wei, Z., Xu, C. and Li, B. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology, 100, 2883-2885.
- Yoo, S. and Shieh, S.J. (2009). Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink jet printing paper. Bioresource Technology, 100, 6416-6421.

Flood Monitoring and Detection using Ndwi and Ndvi Derived from PlanetScope Data

Pınar Karakuş*[1], Osman Orhan[2]
[1]Osmaniye Korkut Ata University, Faculty of Engineering, Department of Geomatics Engineering, Osmaniye/Turkey (pinarkarakus@osmaniye.edu.tr)
[2]Mersin University, Faculty of Engineering, Dept. of Geomatics Engineering, 33100 Mersin/Turkey.
osmanorhan44@gmail.com

Abstract: Flood is one of the most common natural disasters in the world. With the help of remote sensing data, flood areas can be determined quickly and easily. In this study, Normalized Difference Water Index (NDWI) and Normalized Plant Index (NDVI) were used to determine flood areas in a branch of the Missouri River in the United States. Flood affected areas were determined by object-based classification method using five recent Planet satellite imagery. In the study, a comparison was made before and after the flood using 5 Planet satellite images taken on September 10-14-18-23-30 in 2019. It was determined how much the study area was affected by the flood.
Keywords: Flood, NDWI, NDVI, PlanetScope

1. Introduction

The Missouri River is a flood-prone area with a history of widespread and repeated floods that have caused animal losses, significant property damage, infrastructure, loss of agricultural crops and land. In the United States, there was an air and climate change disaster that cost 14 billion dollars in 2019. The most important of these are Flood disasters. These floods occurred very intensely between March and September. Three of these are floods in the Mississippi, Missouri, and Arkansas rivers. About 14 million people were affected by the flood in 2019, while 200 million people were at risk. In September, some states in the Missouri River basin received more than 400 percent rainfall than average during the first two weeks of September. Floods started to decline only in early November 2019. (Catastrophic River Flooding, 2019)

Estimating Land surface water, including rivers, lakes, wetlands and flooded areas, plays an essential role in assessing the water cycle. River changes (Xu, 2004; Xia and Zhang, 2008), shrinkage of wetlands, glacier melting (Chen et al., 2007), flood risk mapping and damage assessment (Smith, 1997; Batur and Maktav 2016; Yigit and Kaya, 2020) is seen as topics considering the studies on the determination of water areas.

Remote sensing images allow us to observe the world from a completely different perspective and track real-time changes. Quick acquisition of dynamic information is essential for water resources research, water conservation planning, and environmental monitoring and conservation (Deus and Gloaguen,2013; El Bastawesy, 2015; El-Gamily et al., 2010).

There are different methods for detecting flood areas from satellite images obtained by remote sensing methods. The most used methods in the literature are pixel-based and object-based classification methods. In pixel-based classification, only pixel-based detail extraction is made. When working with high-resolution data, there are

inconsistencies in pixel-based classification results. Therefore, the Object-based classification method, which classifies objects in images, is used to obtain better results (Wei et al., 2005; Blaschke 2010).

McFeeters (1996) introduced the Normalized Water Difference Index (NDWI), using the Near Infrared (NIR) and green bands where water properties can be determined. Surface water determination using NDWI is often confused with settled land and the area of extracted water can be overestimated. Therefore, NDVI and NDWI should be evaluated together in order to determine the surface water correctly. Because although NDVI was developed mainly to separate green vegetation from other surfaces, it also performs well for determining surface water (Rokni et al., 2014; Ahmed and Akter, 2017).

In this study, a comparison was made before and after the flood using 5 Planet satellite images acquired on September 10-14-18-23-30 in 2019, and it was determined how much the study area was affected by the flood.

2. Materials and Methods

2.1. Study area

The Missouri River is the longest in North America. The 674 km long Big Sioux is a branch of the Missouri River. The Big Sioux river defines the boundary between South Dakota and Iowa, flowing along the eastern borders of Lincoln and Union counties in South Dakota. It joins the Missouri River from the north at Sioux City, Iowa (Ruppert, 2019). The city of Flandreau, through which the Big Sioux river passes, was chosen as the study area. The region faced a severe flood disaster due to heavy rainfall in the region between 11-14 September. Figure 1 shows the location of the study area.

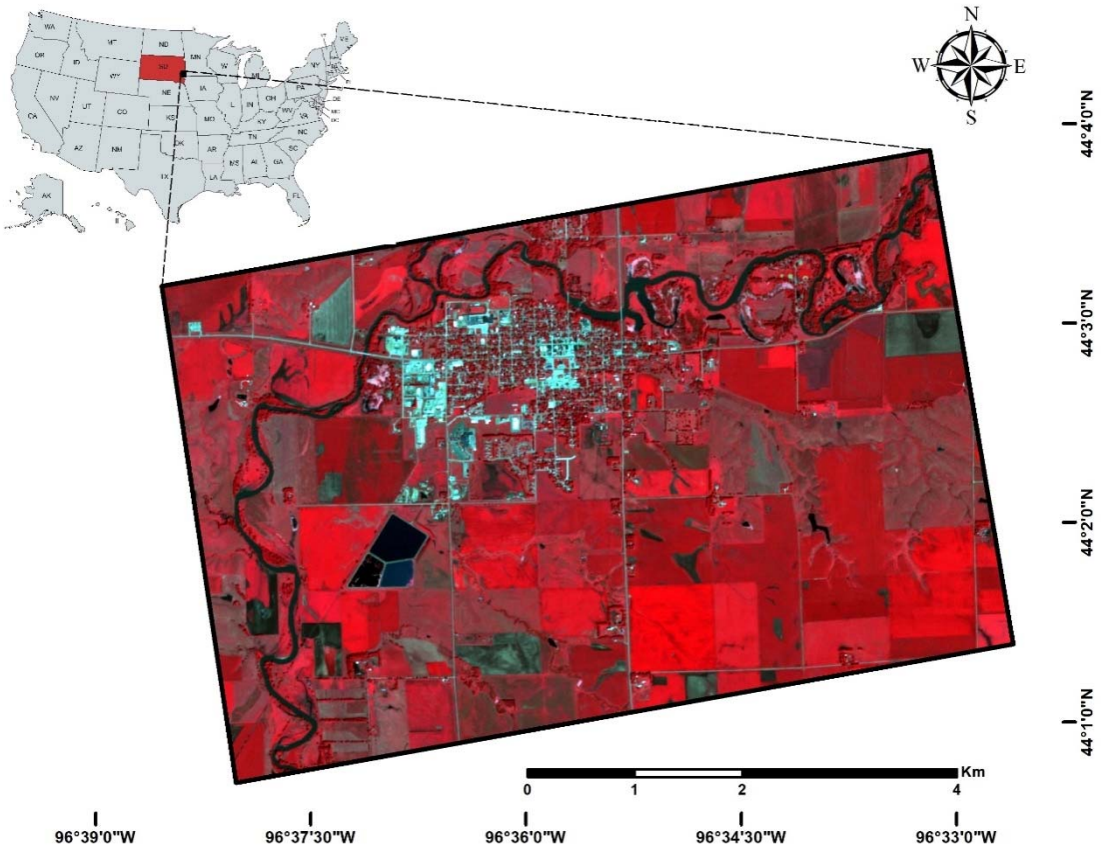


Figure 1. Study area map that shows Big Sioux river and city of Flandreau.

2.2. Data

In the study, five PlanetScope satellite images acquired on 10-14-18-23 and 30 September were used. The Planet satellite system is a satellite community that includes over 175+ PlanetScope satellites, 13 Skysat satellites and 5 RapidEye satellites. PlanetScope satellites have RGB and NIR bands. Images with a pixel resolution of 3m and GeoTIFF extension are obtained. This satellite community can view Earth every day by passing through one pole every 90 minutes.

2.3. Water surface extraction using spectral indexes

In order to determine the water areas from remote sensing images, the difference between the two bands is calculated and water and non-water places are separated with a suitable threshold value selected depending on the operator's experience (Sarp and Ozcelik, 2017). In this study, NDWI, NDVI indexes derived from satellite images are used to extract river water from PlanetScope images.While the NIR band is absorbed by water, it is reflected by vegetation and soil. Therefore, the NIR band is used in studies related to water studies (Liu, 2012). McFeeters first defined NDWI in 1996.

$$NDWI = \frac{Green - NIR}{Green + NIR}$$

Green is the surface reflection value of the green band and NIR is the surface reflection value of the NIR band.

NDVI (Normalized Difference Vegetation Index) is the most widely used vegetation index obtained by Rouse in 1973. NDVI defines as follows;

$$NDVI = \frac{NIR - Red}{NIR + Red}$$

In this equation, NIR shows the surface reflection value of the NIR band, and Red indicates the red band value.

2.4. Object-Based classification

Classification of remote sensing data by pixel-based methods is inadequate due to problems such as product pattern variability, spectral similarity, mixed pixels and pixel heterogeneity. The object-based classification method is preferred to overcome this problem (Pena-Barragan et al., 2011).Object-based classification begins with the segmentation stage, where image objects are obtained. Multi-resolution segmentation is a multi-scale region-based segmentation technique proposed by Baatz and Schäpe in 2000. In this method, different scales are used for the analysis of objects of different sizes. Multiple resolution segmentation consists of two basic steps. The first step is to determine the decision experiences to determine the image objects that will merge. The second step is expressed as defining the homogeneity of the image objects to calculate the degree of fit for a pair of image objects. The first step in segmentation is to segment the image based on three parameters. These; scale, color (spectral information) and shape (smoothness and compactness) parameters. Color and shape parameters take values between 0 and 1. Scale is a unitless parameter related to image resolution. The homogeneity criterion combines color (spectral values) and shape properties (Definiens AG, 2009; Baatz and Schäpe, 2000). The second stage, the classification stage, is the classification stage that assigns objects to classes. The segmentation stage is the most important stage that directly affects classification accuracy (Zhang, 1997).In object-based classification, image segmentation is defined as finding homogeneous regions in an image and classifying these regions (Matter, 1999).

3. Findings

The map of flood areas detected from satellite images by applying the object-based classification method in Definiens eCognition software is as shown in Figure-2.

Table 1. Before and after flood areas obtained as a result of classification of PlanetScope satellites

Date	Flood areas (ha)
10/09/2019	83.68
14/09/2019	541.44
18/09/2019	244.55
23/09/2019	121.07
30/09/2019	86.22

As seen in Table 1, according to the satellite data evaluated before and after the flood, the average water area in the study area is 85 hectares on average. On 14.09.2019, when the flood took place, it is seen that the water covered areas were 541.44 hectares. When the area before the flood is compared with the amount of water at the time of the flood, it is seen that there is approximately 6 times more water.

The first stage of object-based classification is the segmentation stage. The multi-resolution segmentation method was used in the segmentation phase of the eCognition software. In this segmentation algorithm, the scale, shape and compactness parameters are the parameters that affect the classification accuracy. In this study, a multi-resolution segmentation process was performed in eCognition Developer (v.9.0.1) software. Among the parameters to be used in the software, the scale was chosen as 40, the shape as 0.2 and the compactness as 0.8. The decision of segmentation parameters was obtained by trial and error method. This technique is based on user experience. In the classification stage, two classes were determined as water and non-water places. In this study, NDWI, NDVI indices, NIR and Brightness values derived from satellite images were also used to extract river water from PlanetScope images. At the classification stage, classification was made using the nearest neighbor method.

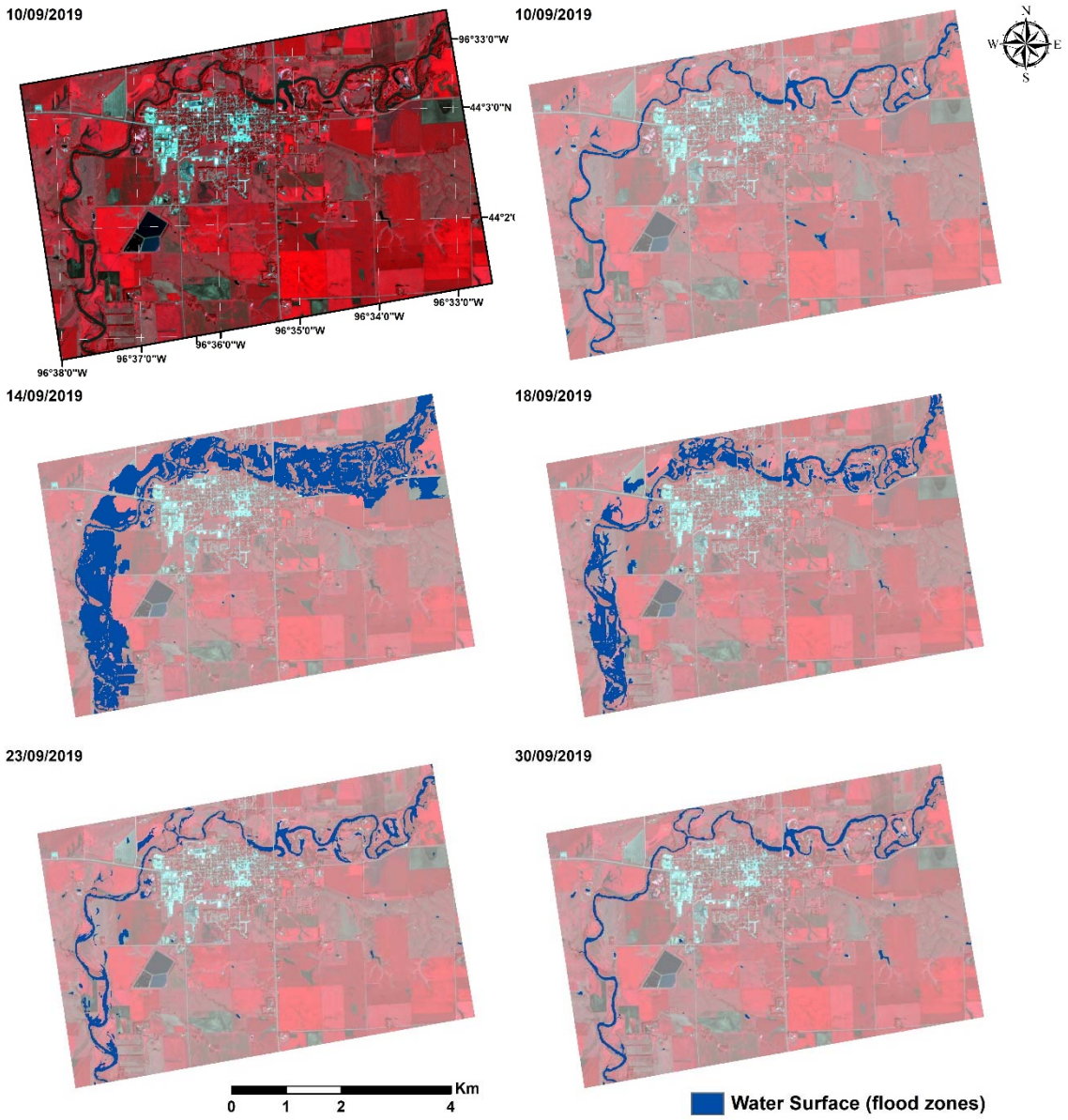


Figure 2. Classification results of the PlanetScope satellite acquired on 10 14 18 23 and 30 September and water surface areas.

Accuracy analysis of classification results was made in eCognition software according to the "Error Matrix based on Samples" method. The sample areas selected for the test data on the classified image and the segmented image were compared and error matrices were obtained. The user`s accuracy, producer accuracy, overall accuracy, and kappa values were obtained from the accuracy analysis (Congalton, 1991). The classification results are given in table 2.

Tablo 2. Watermappingaccuracyassessmentresults on thePlanetScopeimages

Date	PA	UA	OA	Kappa
10/09/2019	%91	%95	%98	%90
14/09/2019	%91	%95	%98	%90
18/09/2019	%80	%94	%99	%86
23/09/2019	%73	%95	%98	%81
30/09/2019	%100	%86	%98	%85

4. Results

Flood is one of the most devastating natural disasters affecting human life and the environment in which they live. It is essential in disaster management to determine the changes occurring before, during and after the flood. In this respect, the remote sensing method provides detailed information about the disaster. Since the re-visit time of the PlanetScope satellite is very frequent, it has been found to be a beneficial method for monitoring such disasters.

The most critical step of object-based classification is the segmentation phase. At this stage, the necessary scale, color and shape parameters were determined with the operator's experience. Areas that are wet or very humid in object-based classification have been assigned the wrong class as flood areas. This problem has been solved with the operator's experience in the eCognition program, where the object-based classification method is used.

Acknowledgement

We thank Planet Explorer for providing satellite data.

References

- Ahmed K. R., A. (2017). Simu,Analysis of landcover change in southwest Bengal delta due to floods by NDVI, NDWI and K-means cluster with landsat multi-spectral surface reflectance satellite data. Remote Sensing Applications: Society and Environment,8,pp.168-181.
- Baatz, M. and A. Schape (2000). Multiresolution segmentation – an optimization approach for high quality multi-scale image segmentation. Angewandte Geographische Informations-Verarbeitung XII. Ed. J. Strobl et al. AGIT Symposium, Salzburg, Germany, 2000, pp. 12-23. Available at:
- www.ecognition.cc/download/baatz_schaepe.pdf
- Batur, E. and Maktav, D. (2016). Uzaktan Algılama ve CBS Entegrasyonu ile Taşkın Alanlarının Belirlenmesi: Meriç Nehri Örneği. Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 5(3),pp. 47-54.
- Blaschke, T. (2010). Object Based Image Analysis for Remote Sensing. ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing, 65,pp 2-16.

- Catastrophic River Flooding (2019). 2019 Catastrophic River Flooding. (https://disasterphilanthropy.org/disaster/2019-u-s-spring-floods/) Accessed 24 April. 2019.
- Chen,X. Q,Cui,P. Li,Y.Yang, Z. and Qi,Y.Q. (2007). Changes in glacial lakes and glaciers of post-1986 in the Poiqu River basin, Nyalam, Xizang (Tibet). Geomorphology, 88 (3), pp. 298-311.
- Congalton R. (1991). A review of assessing the accuracy of classifications of remotely sensed data. Remote Sensing of Environment, 37,pp. 35–46.
- Definien AG. 2009. Definiens eCognition developer 8 user guide. Munich, Germany: Definens AG.
- Deus, D. and Gloaguen, R.(2013). Remote sensing analysis of lake dynamics in semi-arid regions: Implication for water resource management. Lake Manyara, east African Rift, northern Tanzania. Water ,5, pp.698–727.
- El Bastawesy, M., Gabr, S., Mohamed, Ihab. (2015). Assessment of hydrological changes in the Nile River due to the construction of Renaissance Dam in Ethiopia. Egypt. J. Remote Sens. Space Sci., 18 (1), 65–75.
- El-Gamily,I.H, Selim,G,Hermas,E.A.(2010).Wireless mobile field-based GIS science and technology for crisis management process: a case study of a fire event, Cairo, Egypt Egypt. J. Remote Sens. Space Sci., 13 (1), pp. 21-29.
- Liu, Y.(2012). Why Ndwi Threshold Varies In Delineating Water Body From Multi-Temporal Images?.In: Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS),pp. 4375-4378. Available at: https://www.researchgate.net/publication/261241496_Why_NDWI_threshold_varies_in_delineating_water_body_from_multitemporal_images (Accessed 15 April 2021).
- McFeeters S. K. (1996). The Use of Normalized Difference Water Index (NDW I) in the Delineation of Open Water Features .International Journal of Remote Sensing. 17 (7), pp.1425-1432.
- Pena-Barragan, J.,M., Ngugi, M.,K.,Plant, R.,E., Six, J.(2011). Object-Based Crop Identification using Multiple Vegetation Indices, Textural Features and Crop Phenology. Remote Sensing of Environment, 115, pp.1301-1306.
- Rokni, K., Ahmad, A., Selamat A., Hazini S. (2014). Water feature extraction and change detection using multitemporall and satimagery,Remote Sens., 6, pp. 4173-4189.
- Ruppert, S. (2019). Stream Flow Analysis of the Big Sioux River Just South of Brookings, South Dakota. Electronic Theses and Dissertations. 3269.
- Sarp G and Ozcelik,M. (2017). Water body extraction and change detection using time series: A case study of Lake Burdur. Turkey. Journal of Taibah University for Science, 11(3),pp. 381-391.
- Smith, L. C. (1997). Satellite Remote Sensing of River Inundation Area, Stage and Discharge: A review, Hydrological Processes, 11, 1427-1439
- Wei, W., Chen W,W, X. ve Ma, A. (2005). Object-Oriented Information Extraction and Application in HighResolution Remote Sensing Image. IEEE International Geoscience & Remote Sensing, Vol. 6, pp. 3803-3806, 2005.
- Xu,J.(2004). A study of anthropogenic seasonal rivers in China.Catena, 55 (1), pp. 17-32.
- Xia,J and Zhang,Y.(2008). Water security in North China and countermeasure to climate change and human activity. Phys. Chem. Earth Parts A/B/C, 33 (5), pp. 359-363.

- Yigit, A , Kaya, Y . (2020). Sentinel-2A uydu verileri kullanılarak sel alanlarının incelenmesi:Düzce örneği.Türkiye Uzaktan Algılama Dergisi , 2 (1) , pp.1-9 .
- Zhang, Y. J., 1997. Evaluation and comparison of different segmentation algorithms. Pattern Recognition Letters, 18(10), pp. 963-974.

Features Influencing Land Value Forecasting and Differences Between Value Maps According to MRA Method

Sukran Yalpır[1], Ali Utku Akar[1], Suleyman Şişman[2],
[1]Konya Technical University, Department of Geomatics, Konya, Turkey
[2]Gebze Technical University, Department of Geomatics, Kocaeli, Turkey
syalpir@ktun.edu.tr; auakar@ktun.edu.tr; ssisman@gtu.edu.tr

Abstract: Real estate valuation has an important place for the economies of both Turkey and the countries of the world. Creating a system of value estimation and value maps with the features that affect the value of the lands created as a result of the increasing population will provide a more orderly and fair implementation. In the study, model verification of 6 different combinations of 105 land values and 25 different features from Saraçoğlu District within the borders of Karatay / Konya region, was carried out by multiple regression analysis. The results and market values of the models with the most successful feature group were mapped with the Geographical Information System (GIS). Difference maps were created with the map result of the values in the market conditions of the maps created from the models. It was concluded that the high number of real estate features was a factor in the value estimation, but 12 land features between model-1 and model-6 did not affect the success very much.
Keywords: Real estate valuation, Feature reduction, Mass real estate valuation, Value map

1. Introduction

The traditional valuation methods used in practice to create value maps of real estate are insufficient since they offer instant solutions. Therefore, it is necessary to develop a method that can be used in land valuation due to the need for mass real estate valuation methods. However, determining and standardizing the criteria required for these methods, which are called mass real estate valuation systems, is one of the primary problems.

Since the high number of criteria affecting the real estate value is a problem for mass real estate valuation, the criteria need to be drawn to the optimum level. Determination of optimum criteria and appropriate method will form a basis for taxation, expropriation, insurance, land and estate arrangements, urban transformation and many other applications. In addition, the optimum criteria that affect the value of the real estate will take their place in the legal regulations and bring a standard to the real estate. Considering the standardization of the criteria as a separate problem, it should be envisaged that the criteria should be objective and regulations should be set in order to determine the criteria about where (from which institution / organization) and how (in what scale, from which map, in which unit etc.) they should be obtained (Unel, 2017).

Real estate valuation is an area that should be carried out correctly and independently according to scientific methods (Hışır, 2009). Since a dynamic real estate valuation system has not been established yet, many valuation cases are brought to the agenda in our country, the state has huge tax losses economically and many speculations arise in the real estate market. In order to solve all these problems, as in developed societies, the legal and technical infrastructure of a healthy real estate valuation

mechanism should be established as soon as possible in accordance with today's conditions, and integration of spatial information systems with real estate valuation should be ensured and necessary value maps should be produced in our country. In addition to obtaining information on real estate on a parcel basis during the current cadastral studies, the value should also be determined according to objective elements (Yomralıoğlu, 1997).

Today, in applications related to real estate values, unit values determined by existing laws differ, and different values related to the same real estate are encountered (Yalpır et al., 2002). For example, the tax base of a real estate is different from its market value or the value determined by the courts in cases of price increase. The reason for this is that the features that affect the value are handled differently.

The features of the real estate are fundamental for real estate valuation and must be determined carefully. The investigations show that the features of the real estate discussed in legal practices and scientific studies differ (Yalpir & Unel, 2017;) Collecting and analyzing features that vary according to the type of real estate and obtaining integrated value maps are important for the sustainable mass real estate valuation systems of countries. For this reason, it should be emphasized that the perception level is not sufficient due to the multidimensional, multi-criteria and multicultural nature of the subject in real estate value estimation (Köktürk, 2009).

In addition, the method preferred for estimating the value of real estate is also important. There are many different methods developed in the literature (El-Gohary, 2004; Son ve ark., 2012; Guo ve Wu, 2013; Ong, 2013). The success of these methods in estimating the value in market conditions is compared with the Multiple Regression Method (MRA). Therefore, MRA method is an accepted method in mass real estate valuation (Mihaescu, 2010; Yıldırım, 2019; Zurada et al., 2011).

It is impossible to think of mass real estate valuation without Geographical Information System (GIS) since it requires both location information and numerical and verbal information. Value is a concept that depends on many features of real estate. The most distinctive of these features is the location of the real estate, that is, the land. For this reason, considering the value-location relationship, the land value should be associated with the map and value maps should be produced. These produce maps will form a basis for many other transactions such as taxation, expropriation, insurance, crediting, land registry cadastre fees, land and estate regulations and urban transformation that require mass real estate valuation.

In the study, 6 different models with 25 different features that affect the value of the land were constructed. The models were verified and compared with MRA method. In addition, value maps were created by transferring the model results to GIS and comparisons of these maps were carried out. The absolute error difference maps were created from the value maps and market values.

2. Materials and Methods

In this study, Saraçoğlu neighbourhood in Karatay District of Konya was selected as the study region. The study region is located in the southeast of the city and is approximately 12 kilometers from the city center (Figure 1). It is 9 kilometers from the

Courthouse, 10 kilometers from the Konya Chamber of Commerce Karatay University, 11 kilometers from the old bus terminal and 11 kilometers from the Karatay Municipality. In this region, there are approximately 498 building blocks, 2 health centers, 5 primary schools, 1 official institution, 2 commercial centers, 3 entertainment complexes, 18 places of worship, as well as parks and playgrounds. The people residing in the study region are mainly primary school graduates (Table 1).

Table 1. Saraçoğlu neighborhood area and population information

District	Neighborhood	Area (Ha)	Population	Population Density	Education (%)		Number of Housing
					Primary School	University	
KARATAY	Saraçoğlu	3.954	6.410	1,62	%78	%2	1.450

Data on a total of 105 lands in the study region were collected from real estate agents and the internet for the practical use of real estate subject to purchase and sale. A data set with 25 features was created for the 105 lands offered for sale within the region. It is understood that the spatial distribution of the real estate in the region, whose land values are known, is homogeneous (Figure 1).



(a) (b)

Figure 1. Study area (a) and market sample distribution (b) maps

Saraçoğlu Neighbourhood is a region where there are generally two-storey buildings, the building layout is fixed and the reinforcement areas are small. In addition, the fact that the neighborhood is far from most important points (city center, university, etc.) caused most of the criteria in the models designed for the study to be excluded from the analysis.

In the study, mathematical models were created using MRA for 25 different feature combinations that affect the value of the land. The features affecting the land value were evaluated not only by their presence in the selected study region or their distance to important points, but also by their suitability in the models and whether the feature has an effect on the value. For this reason, in the data set consisting of 25 features of 105 lands, 6 different value models were constructed for the region with different feature combinations by using dimension/criterion reduction methods (Table 2).

In the study, the data of TUBITAK project result report numbered 115Y769 was used for dimension / criterion reduction in the features of the real estate. In the reduction, frequency, factor and principal component analyzes were performed according to the opinions received in three categories as citizen, expert and general (citizen + expert).

Model-2 and Model-3 are the result of feature reduction of general and citizen groups, respectively, by factor analysis. Model-4, Model-5 and Model-6 are the feature groups formed as a result of citizen, expert and general group opinions, respectively, by the principal component analysis. Model-1 is the feature reduction resulting from the frequency analysis of the opinions of the general group (Table 2). Performance comparisons were made in models by arranging data sets according to the results of dimension reduction.

Table 2. Statistics of data in the study area

	Model-1	Model-2	Model-3	Model-4	Model-5	Model-6
Model Feature Number	**19**	**15**	**12**	**7**	**5**	**7**
BaseAreaCoef. (BAC)	x	x	x	x		x
FloorAreaCoef. (FAC)					x	
Area of Parcel	x	x	x	x	x	x
Corner/Intermediate Pr	x	x	x	x		
FaçadeLength	x	x	x	x	x	x
FaçadeNumber	x	x	x	x	x	x
GeometricShape	x	x	x			
Infrastructure	x	x	x	x	x	x
RoadwayType	x	x	x			x
Road-Width	x		x			
HealthcareCenters	x					
EducationInstitution	x	x				
PublicAgencies	x					
ShoppingCenters	x					
Commercial	x					
EntertainmentCenter	x	x				
GreenAreas	x	x	x			
Playground	x	x	x			
Transportation	x	x				
WorshipCenter	x					
Airport		x		x		
Earthquake Fault Line		x				
Industry			x			
Transformer						x

3. Findings

3.1. MRA Application in the Study Region

MRA results were presented using the features of each model in the study region. As a result of the analysis, the number of criteria that enable model formation, R^2, adapted R^2, F-test, coefficients of the fixed and model features were given. Since the significance level (Sig. 0.000) corresponding to the F values in the ANOVA test is $p<.05$ in all regression analysis results, it is understood that the regression analysis is appropriate and the models are significant.

Figure 2 shows a line chart of market values by the numbers of samples and model values obtained with MRA. It was observed that most of the estimation results obtained from Model-1 are close to market values.

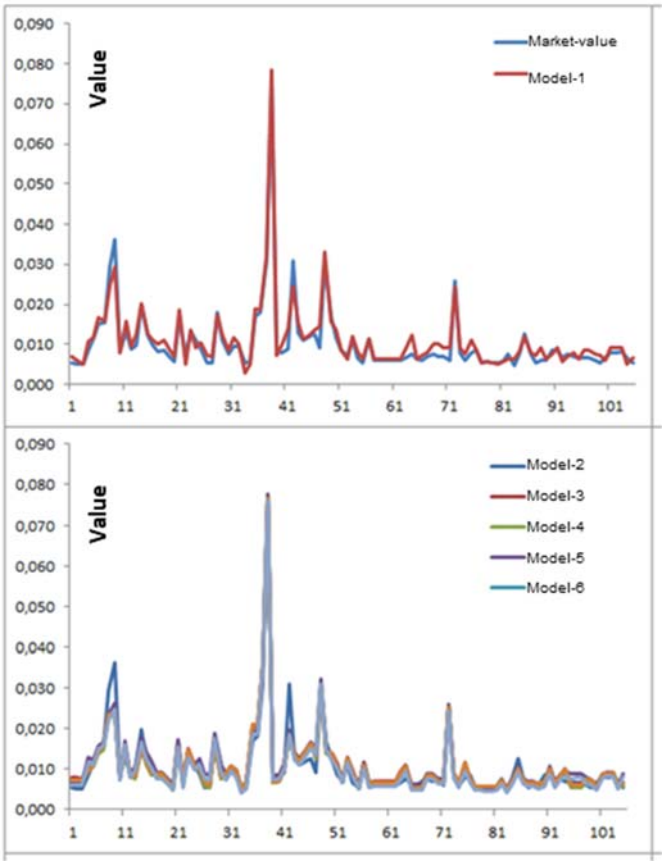


Figure 2. Line graph of the values obtained as a result of the models in the Study Area

3.2. Performance Analysis in the Study Region

The MRA obtained with the criteria in the models was applied in the study region and the value estimates were performed according to the MRA in each model. In comparison with the market values of the land, standard deviations, R^2 values, correct equation of the trend line created by the distribution of the data, MAPE, RMSE and MAE (error) rates were arranged in a table (Table 3). The closest to the Model-1 R^2 value (0.926) obtained with 19 features was found to be the Model-6 R^2 (0.917) value obtained with 7 criteria.

The models obtained from the analysis were compared according to the number of criteria, R^2 and MAPE, RMSE and MAE rates. The most successful results were in Model-1 and Model-6 (Table 3). Generally, RMSE and MAE values are the same in all models. According to the model result, it is understood that Model-2 is the most linear dispersion with the equation y = 1.0015x in the linear dispersion of the estimated values and market values as a result of the model.

Table 10. Performance of MRA analysis result of study region models

Models	Number of Feature	Standard Deviation	R^2	y=ax	MAPE	RMSE	MAE
Model-1	19	0,005	0,926	y=1,031x	0,137	0,001	0,001
Model-2	15	0,005	0,910	y=1,0015x	0,117	0,001	0,001
Model-3	12	0,005	0,915	y=0,9936x	0,116	0,001	0,001
Model-4	7	0,005	0,866	y=1,0353x	0,171	0,002	0,001
Model-5	5	0,005	0,902	y=0,9305x	0,110	0,002	0,001
Model-6	7	0,005	0,917	y=0,9527x	0,113	0,001	0,001

3.3. Creating Value Maps

Until this stage of the study, calculations were carried out to determine the features that most affect the value of the real estate. It was concluded that Model-1 and 6 performed the best. Value maps were created by integrating Model-1 and 6 results into GIS. Statistical estimation maps, ie value maps, were created in order to examine the market values and the most successful model values in mathematical modeling by comparing them on a spatial basis. Value maps were created by applying the Kriging/CoKriging method in the Geostatistical Analysis module of the selected GIS software (Figure 3).

Value maps created in the study region are generally similar to each other. However, small differences are also present due to the fact that the value ranges in the legend are not in a very broad spectrum. It is seen that the red color distribution in the range of 201-750 is not included in the value map. The reason for this is that in this value range the data is not available in this region (Figure 3).



Figure 3. Study area market value, Model-1 and Model-6 value maps

3.4. Creating Error Maps

Absolute percentage error maps were obtained by using algebraic operations that can be adapted to raster maps in GIS. For example, the error was calculated by taking the absolute difference of the market value map from the model value map in raster format and dividing it into the market value map [| Market Value-Model |/Market Value]. In this calculation, the values corresponding to the pixels in the estimation maps found by interpolation are used. Error maps are created with value maps obtained from models based on value maps obtained and compared with market values (Figure 4).



Figure 4. Error maps with market values of Model-1 and Model-6

The error maps in the study region are similar. However, there are partial differences. The market value map error rates are 0.31 in Model-1 and 0.37 in Model-6. It was observed that there was 6% difference between the error rates of both maps (Figure 4).

4. Results

In order for data collection and valuation operations to be carried out quickly, simply and easily in mass real estate valuation, it is necessary to reduce the criteria affecting the real estate value. Therefore, the land was preferred as a type of real estate in the study and the criteria affecting the land value were used in 6 different combinations in the Saraçoğlu/Karatay District study region as a result of the research. MRA model values of 105 lands with known market value were calculated. According to model results, Model-1 and Model-6 are the two most successful models in value estimation. The value maps created with market values and the results of models 1 and 6 were

compared and error maps were created in the comparison of models in value estimation in the region.

As a result of the study, it was observed that;

- The high number of features that affect the value in the land valuation is a factor in the result performance.
- Combining the features that have the most impact on the value, that is, reducing the features, does not affect success very much.
- The most successful value estimation was made in Model-1 and 6. The presence of 12 difference criteria in Model-1 compared to Model-6 did not make the expected big difference in the estimation results.
- Creating real estate value maps was a factor in seeing the spatial distribution of the study results.
- Comparing the spatial estimation distribution successes of models with error maps is an original approach, but it shows that the high number of real estate features is not important.
-

Acknowledgement

This study is supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK in Turkish) with 115Y769 Projects Number.

References

- El-Gohary, M. (2004). "Property valuation model effect of traffic noise on property value", ECE 557 PROJECT Member, IEEE.
- Guo, M., Wu, Q. (2013). "The empirical analysis of affecting factors of Shanghai housing prices", International Journal of Business and Social Science, 4 (14), 218.
- Hışır, M. (2009). Türkiye'de Taşınmaz Değerleme ve Harita Mühendisliği. 12. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı. Ankara, TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası.
- Köktürk, E. (2009). Taşınmaz değerleme: Durum saptaması ve yönelimler. 12. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı. Ankara, TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası.
- Mihaescu, O. P. (2010). Brownfield sites and their negative impact on residential property values: A spatial hedonic regression approach, The University of Cincinnati, PhD, Cincinnati.
- Ong, T. S. (2013). "Factors affecting the price of housing in Malaysia", Journal of Emerging Issues in Economics, Finance and Banking (JEIEFB), 1 (5), 414.
- Son, K., Kim, G. H., Park, Y. J., Kim, S. K. (2012). "The impact analysis of LEED-NC criteria on appraised unit land value", Journal of The Korea Institute of Building Construction, 12 (6), 596-606.
- Ünel, F.B. (2017). Taşınmaz değerleme kriterlerine yönelik coğrafi veri modelinin geliştirilmesi, Selçuk Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.

- Yalpır, Ş., Özkan, G., Erdi, A. (2002). Kentsel alanlarda taşınmaz değerlerinin belirlenmesi ve Konya örneği. Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği Öğretiminde 30. Yıl Sempozyumu. Konya, Selçuk Üniversitesi.
- Yalpir, Ş., Ünel, F. B. (2016). Türkiye'de ve Uluslararası çalışmalarda arsa değerlemede kullanılan kriterlerin irdelenmesi ve Faktör Analizi ile azaltımı. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(2), 303-322.
- Yıldırım, H. 2019. Property Value Assessment Using Artificial Neural Networks, Hedonic Regression and Nearest Neighbors Regression Methods. Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(2), 387-404.
- Yomralıoğlu, T. (1997a). "Taşınmazların değerlendirilmesi ve kat mülkiyeti mevzuatı", JEFOD-Kentsel Alan Düzenlemelerinde İmar Planı Uygulama Teknikleri, 153-169.
- Zurada, J., Levitan, A., & Guan, J. (2011). A comparison of regression and artificial intelligence methods in a mass appraisal context. Journal of Real Estate Research, 33(3), 349-388.

Covıd-19 Salgın Döneminde İşletmeler İçin Ulaşım Ağında Uygun Tesis Yer Seçimi Analizi: Kargo Örneği

Arif Çağdaş AYDINOĞLU[1], İrem ERGÜL[2], Süleyman ŞİŞMAN[3], Rabia BOVKIR[4]
Gebze Teknik Üniversitesi
aydinoglu@gtu.edu.tr[1], irem.ergul2017@gtu.edu.tr[2], ssisman@gtu.edu.tr[3], rbovkir@gtu.edu.tr[4]

Özet: COVID-19 salgın döneminde, insan hareketliliğinin azaltılmasına yönelik çeşitli önlemlerin alınmasıyla birlikte internet üzerinden sipariş talebi artmış; yemek servisinden market alışverişine, kargo hizmetlerinden su siparişine kadar birçok hizmet çeşitli işletmeler tarafından kurye taşımacılığı ile yürütülmeye başlamıştır. Hizmetin müşteriye en kısa sürede ulaştırılması için ilgili işletmelerin tesis yeri seçimi ve en uygun konumun belirlenmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu anlamda, Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) tekniklerini kullanarak ulaşım ağında işyeri-müşteri arasında erişim süresine, tesis sayısına, hizmet alanına ve talep karşılamasına göre analiz yapılabilmektedir. Bu çalışmada, İstanbul ili Pendik ilçesindeki örnek uygulama ile mevcut kargo şirketlerinin konumları üzerinden CBS ortamında ağ tabanlı yer seçimi (Location-Allocation) analizi gerçekleştirilmiştir. Kargo şirketlerinin çalışma bölgesi içerisindeki 5 ve 10 dakika süre içerisinde mevcut talebi karşılama durumları tespit edilerek, hızlı ve etkili hizmet sağlamak için 4 yeni kargo şirketi yeri önerilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS), Ağ (Network) Analizleri, Konum tahsis (Location-Allocation) Analizi, Sürdürülebilir kent hizmetleri

1. Giriş

Şehirlerde yaşanabilirliğin ve yaşam kalitesinin artırılması şehirlerde hizmetlerin planlanması ile çok yakından ilgilidir. Şehirdeki hizmetlerin planlaması ise arazi kullanımı ve etkinliklerin coğrafi olarak optimal belirlenmesi ile ilişkilidir (Öztaban, 2014). Yaşanabilir şehirler; en temelde eğitim, sağlık, idari tesisler, ulaşım tesisleri gibi kamu hizmetlerine, tiyatro, konser salonu, spor tesisi, park, oyun alanı, AVM gibi kültürel hizmetlere ve temiz bir çevreye, yüksek hava kalitesine, etkin lojistik ulaşım ağlarına ve sakin ortamlara en kolay şekilde erişilebilen şehirlerdir (Maraş, 2018). Bu anlamda, şehirlerde hizmetlerin gereksinim ölçeği, coğrafi dağılımı ve uygun yer seçimi kavramları üzerinde sıklıkla durulmaktadır (Öztaban, 2014).

Şehirdeki hizmetlerinin en uygun şekilde planlanması, doğal afetler, salgın, acil durum ve kriz sonrasında vatandaşlara en etkili ve hızlı şekilde hizmetlerin ulaştırılması ve kaynakların yönetiminde oldukça önem arz etmektedir (İPKB, 2014). Yaşadığımız COVID-19 salgını ile birlikte özellikle metropol şehirlerde hizmetlerin aksamadan devam etmesi ve uygulanan kısıtlama önlemleri ile birlikte vatandaşlara temel ihtiyaçların düzenli olarak sunulması temel gereksinim olmuştur. Bu kapsamda, yoğun nüfuslu metropol şehirlerde hizmet planlaması yapılırken, ihtiyaç duyulan tüm veriler birbirleri ile entegre ve ilişkili şekilde bütüncül olarak analiz edilmelidir (Erden vd., 2003). Bu gereksinimlere göre CBS tabanlı ağ analizleri, hizmet sorgulama ve kaynak tahsisi, optimum yer ve güzergâh seçimi, istenen noktaya en kısa sürede ulaşımı gibi analizlere olanak sağladığından hizmetlerin planlanması için sıklıkla başvurulan yöntemlerden biridir (Yomralıoğlu, 2000; Erden vd., 2003).

CBS'de ağ tabanlı kaynak tahsisi ve uygun yer seçimi analizleri, farklı uygulama alanlarında mevcut hizmetlerin değerlendirilmesi ve ihtiyaç alanlarının belirlenmesi, ihtiyaç alanlarında yeni hizmet tesislerinin planlanması ve birçok farklı tesis için en

uygun potansiyel yerlerin etkin bir biçimde tespit edilmesinde kullanılmaktadır (Dapueto vd. 2015; Yılmaz ve Karahan, 2020). Ağ tabanlı yer seçimi, yetkililere bütünleşik karar-destek için alternatifler sağlamasının yanında, içerisinde çok çeşitli olasılıklar barındırarak birçok karar problemini eş zamanlı değerlendirme imkanı sunmaktadır (Karaş ve Yaman, 2012; Erkal ve Değerliyurt, 2013; Aydınoğlu vd., 2015; Büke 2016; Kesik vd., 2016; Geçen, 2019; Uslu vd., 2019). CBS ortamında ağ analizi teknikleri, çeşitli faktörler, yoğunluklar ve maliyetleri göz önünde bulundurarak, erişilebilirlik anlamında hizmetlerin vatandaşa ulaştırılmasında en uygun seçenekleri sunar.

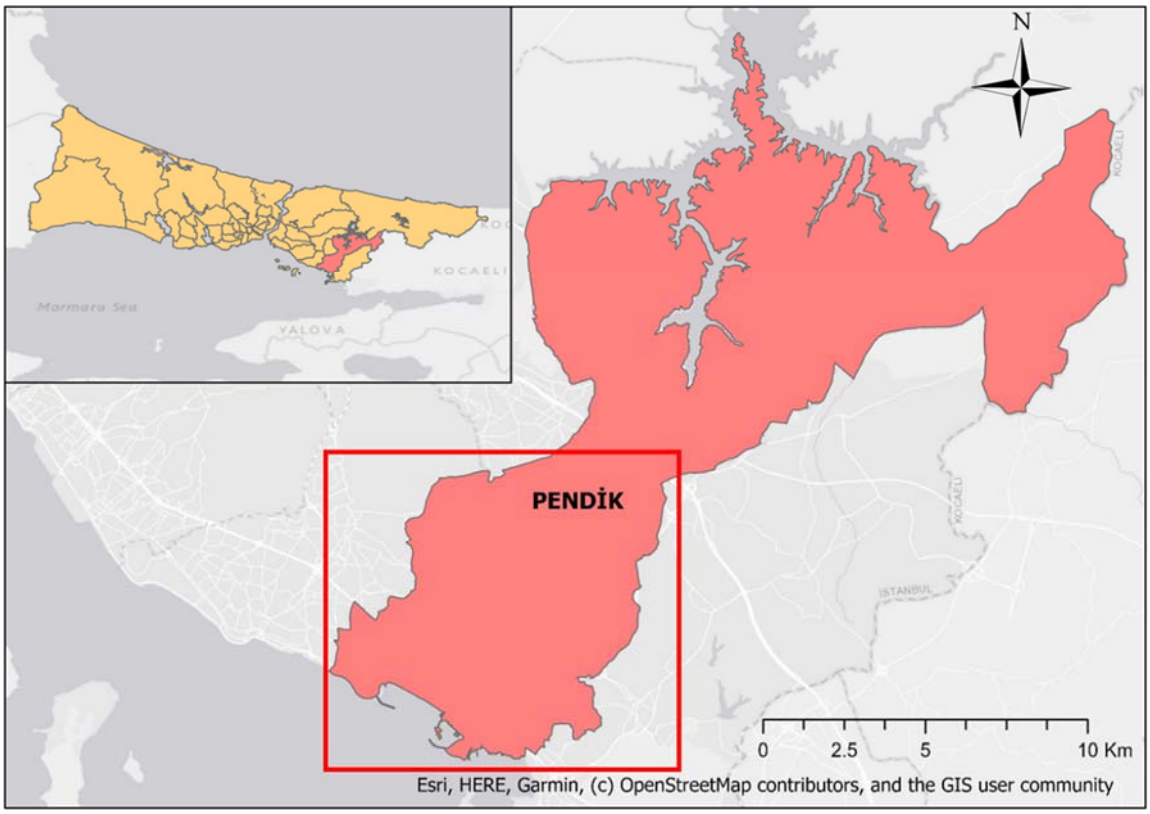
COVID-19 salgın döneminde, insan hareketliliğinin azaltılmasına yönelik çeşitli önlemlerin alınmasıyla birlikte internet üzerinden sipariş talebi artmıştır. Yemek servisinden market alışverişine, kargo hizmetlerinden su siparişine kadar birçok hizmet çeşitli işletmeler tarafından kurye taşımacılığı ile yürütülmeye başlamıştır. Lojistik sektörünün en temel faaliyet alanlarından kargo ve kurye hizmetinin önemi artmıştır. Kargo taşımacılığında en önemli ve dikkat edilmesi gereken kavram, kargonun en kısa sürede ve olabilecek en optimal şekilde kargo içeriğine herhangi bir zarar gelmeden ulaştırılmasıdır (Asoğlu ve Eren, 2018). Kargo taşımacılığı, genel anlamda insan hayatını kolaylaştıran, hem tüketiciler hem de işletmeler için önde gelen hizmet sektörlerinden birisidir (Atmaca ve Turğut, 2015; Deste ve Savaşkan, 2021). Vatandaşa daha hızlı hizmet sağlama amacı ile CBS teknikleri kullanılarak optimal çözümlerin getirilmesi konusunda ihtiyaç artmıştır.

Bu çalışmada, CBS tabanlı ağ analiz teknikleri ile İstanbul Pendik ilçesinde yer alan kargo taşımacılığına ilişkin talep analizleri gerçekleştirilerek, işletmelere ait tesislerin en uygun alanlara planlamasına yönelik örnek uygulama gerçekleştirilmiştir. Öncelikle çalışma bölgesi için nüfusa göre mevcut talep hesaplanmış, ardından CBS tabanlı ağ analiz tekniği olan uygun yer seçimi (Location-Allocation) analizi ile hem mevcut durum ortaya koyulmuş hem de etkin lojistik hizmeti için alternatif kargo şirket konumları önerilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Alanının Belirlenmesi

İstanbul, nüfus artışı ve ekonomik kalkınma açısından Türkiye'nin en büyük şehridir. Çalışma alanı olarak belirlenen Pendik ilçesi ise Anadolu yakasının doğusunda yer alan İstanbul'un ilçelerinden birisidir (Şekil 1). Pendik ilçesi 2020 yılı itibari ile 726.481 nüfus (TÜİK, 2020) ile İstanbul'un en kalabalık dördüncü ilçesi durumundadır. İlçe yaklaşık 180 km² yüz ölçümü ve 36 mahalleye sahip olmakla birlikte, farklı arazi kullanımlarını da kendi içerisinde barındırmaktadır. İlçenin kuzey kesimleri kırsal alan olarak değerlendirilirken güney kesimleri ise kentleşmiş durumdadır. Güney kesiminde, ticari ve endüstriyel alanlar, farklı yoğunluktaki konut bölgeleri, bir liman ve İstanbul'un ikinci havalimanı bulunmaktadır.



Şekil 13. Çalışma alanının belirlenmesi

2.2. CBS Tabanlı Ağ (Network) Analizleri

CBS'de çeşitli coğrafi/mekânsal problemlerin çözümünde etkin kullanım olanağı sunan ağ analizleri, ağ özelliği gösteren coğrafi unsurlar üzerinde uygulanan bir modelleme tekniğidir. Ağ yapısı, düğüm noktası ve başlangıç-bitiş düğümünde birleşen çizgelerden oluşarak, noktalar arasında erişim özelliği sağlar (Jiang and Claramunt, 2004). Elektrik hatları, karayolları, demiryolları ve boru hatları ağ yapısına örnek olarak gösterilebilir. Ulaşım ağları, insanların bir yerden başka bir yere erişimi, hizmetlerin ve malların taşınması, dağıtılması, kaynak ve enerjinin ulaştırılması gibi faaliyetlerde kullanılmaktadır (Karaş 2007). Bu sistemler üzerinde optimum karar vermek için yapılan sorgulamalar ve analizler CBS'de ağ analizleri olarak adlandırılmaktadır. Ağ analizleri, yol ağlarının gerçekçi bir biçimde modellenmesi ve bu modellerde güzergâh analizleri gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. En kısa yol, en yakın hizmet tesisinin bulunması, tesis hizmet alanının tanımlanması, filo yönetimi, rota planlama ve kaynak tahsis planlama gibi farklı alanlara çözüm sunan ağ analizi teknikleri ile işletmeler ve diğer kuruluşlar, çalışmalarını daha verimli yürütmekte ve stratejik kararlar alabilmektedirler. Günümüzde ağ analizleri ile kabul görmüş altı farklı kategoride ulaşım problemlerine çözüm sağlanmaktadır. Bunlar (ESRİ, 2021a):

1. En Uygun Yol (New Route)
2. En Yakın Tesis (Closest Facility)
3. Hizmet Alanı (Service Area)
4. Konum Tahsis/ Uygun Yer Seçimi (Location-Allocation)
5. Araç-Rotalama Problemi (Vehicle Routing Problem)

6. Başlangıç- Varış Maliyet Matrisi (Origin-Destination Cost Matrix)

şeklinde ifade edilmektedir. Çalışmada bu ulaşım ağı problemi çözümünde Konum Tahsis / Yer Seçimi (Location-Allocation) analiz tekniği kullanılmıştır.

2.3. Konum Tahsis / Yer Seçimi (Location-Allocation)

Doğru yer/konumda bulunmak, genellikle bir özel veya kamu sektörü kuruluşunun başarısına yol açan en önemli faktör olarak kabul edilmektedir. Özel sektör işletmeleri, ister yerel bir müşteri kitlesine sahip küçük bir kahve dükkânı, ister dağıtım merkezleri ve dünya çapında bir perakende satış mağazaları zinciri olan çok uluslu bir fabrika ağı olsun, iyi bir konumdan kâr edebilir. Konum, sabit ve genel giderlerin düşük ve erişilebilirliğin yüksek tutulmasına yardımcı olabilmektedir. Kargo şirketleri, sağlık tesisleri, eğitim tesisleri, ulaşım tesisleri (otopark vb.), itfaiye istasyonları ve acil müdahale hizmet merkezleri gibi birçok farklı tesis için doğru yerler seçildiğinde, topluma düşük maliyetle, yüksek kaliteli ve hızlı hizmet sağlanabilmektedir.

Konum/Yer tahsisi tekniği, 1909'da Weber tarafından tanıtılmış olup talep noktaları için en uygun arz/tesis yerleri belirlemektedir (Aydinoglu and Iqbal, 2021). Taleplere hizmet edecek bir veya daha fazla tesis konumunu belirlemek için ağ tabanlı CBS algoritmaları kullanmaktadır. Algoritmalar, mevcut tesis sayısı, maliyetleri ve bir tesisten bir noktaya maksimum empedans gibi faktörleri dikkate alarak bu talep noktalarını bir veya daha fazla tesise atamaktadır. Analiz, temelde tesis (facility), talep (demand) ve ağ alanı (network area) olmak üzere üç bileşene sahiptir. Bu bileşenlerin rolü farklı konum tahsisi problemlerinde değişkenlik göstermektedir. Problemin önceliğine göre ağ tabanlı analizlerde farklı önceliklere göre ağ analizi fonksiyonları çalışmaktadır. Konum tahsisi analizi, ihtiyaca göre yedi farklı kategoride çözüm sunmaktadır. Bunlar sırasıyla (ESRİ, 2021b):

1. Empedansı En Aza İndirme / P-Medyan (Minimize Impedance / P-Median)
2. Kapsama Alanını En Üst Düzeye Çıkarma (Maximize Coverage)
3. Kapasite Kapsama Alanını En Üst Düzeye Çıkarma (Maximize Capacitated Coverage)
4. Tesisleri En Aza İndirme (Minimize Facilities)
5. Katılımı En Üst Düzeye Çıkarma (Maximize Attendance)
6. Pazar Payını En Üst Düzeye Çıkarma (Maximize Market Share)
7. Hedef Pazar Payı (Target Market Share)

şeklindedir. Bu çalışmada Empedansı En Aza İndirme / P-Medyan (Minimize Impedance/ P-Median) tekniği kullanılmıştır.

Empedansı En Aza İndirme / P-Medyan (Minimize Impedance / P-Median) problemi, tesis yeri seçim problemleri içerisinde en popüler olan ve literatürde kullanılan bir tesis yer seçimi ve atama modelidir (Alp vd., 2003). P-Medyan Modeli, nesnel fonksiyonların toplam maliyetini en aza indirmek için potansiyel noktalar arasındaki medyan noktaları tanımlar. P-medyan probleminin temel amacı, erişilebilirliği en üst düzeye çıkarmak için tesis ve talep yerleri arasındaki toplam ağırlıklı mesafeyi en aza indirerek tesislerin optimum konumlarını belirlemektir (Arifin 2011; Church and Sorensen 1994). p adet tesisin n adet düğümden oluşan ağ üzerinde minimum maliyet oluşacak şekilde yerleştirilmesi ve yerleştirilen bu tesislerden hizmet alacak talep noktalarının belirlenmesi problemidir (Hakimi, 1965). Bahsedilen minimum maliyet; zaman, para, toplam mesafe veya buna benzer herhangi bir ölçüt olabilir. Toplam maliyeti minimize etmek amaçlandığından, minimum problemi veya Weber problemi olarak da

isimlendirilmektedir (Bastı, 2012). Yöntemin matematiksel ifadesi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmaktadır (Aydinoglu and Iqbal, 2021).

$$Minimize\ Z = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} a_i\ d_{ij}\ x_{ij}$$

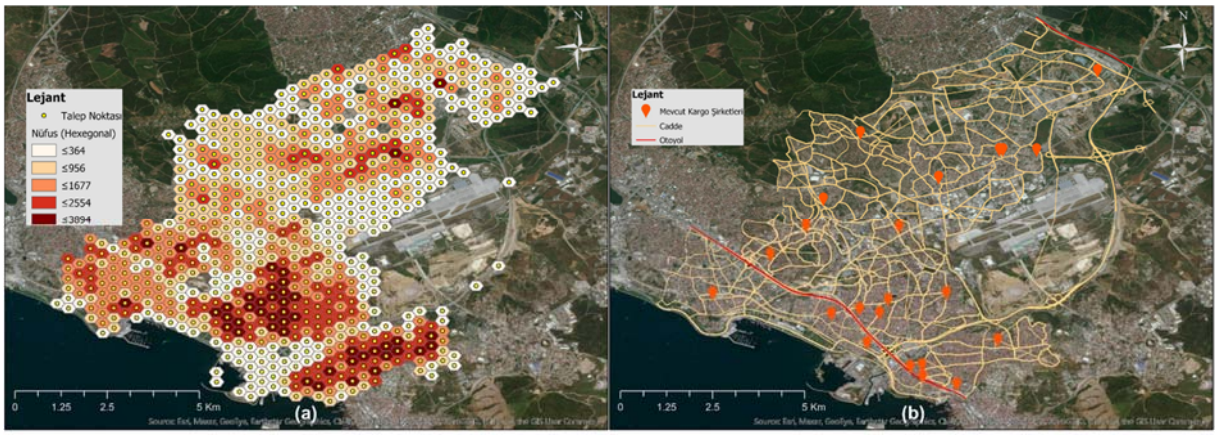
Eşitlikte Z; amaç fonksiyonunu, I; ağdaki tüm talep konumlarını, J; ağdaki tüm aday tesis konumlarını, a_i ; i talep konumunda bulunan taleplerin sayısını, d_{ij}; aday tesis j'den talep i'ye ağ üzerindeki mesafe, p; ihtiyaç duyulan (aday) tesis sayısı ve d_{max} maksimum mesafe kısıtlamasını ifade etmektedir.

3. Bulgular

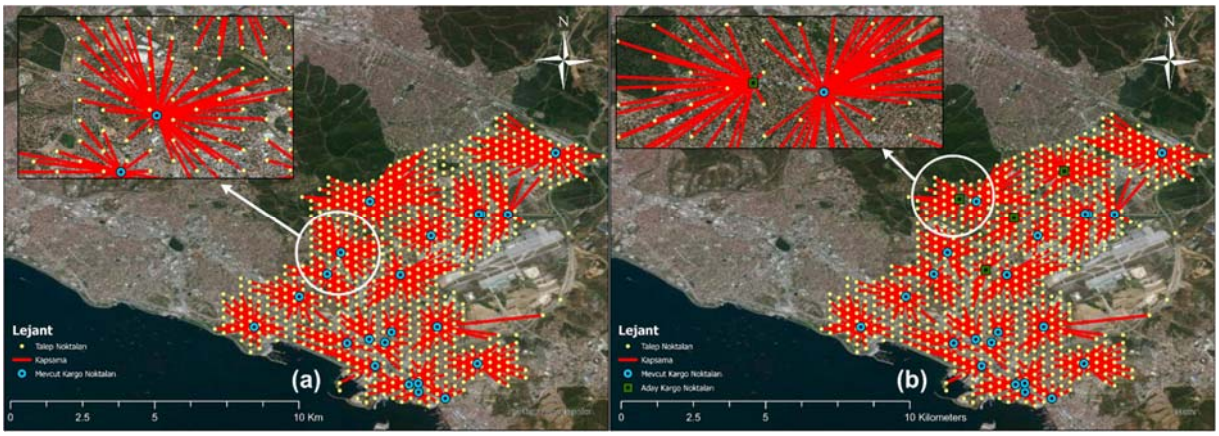
Çalışma kapsamında, Pendik ilçesinde yerleşimin yoğun olduğu güney kesimleri analizlere dahil edilmiştir. CBS ortamında potansiyel talepleri belirlemek için 2020 yılı mahalle nüfusları kullanılarak yerleşim yerlerinde 777 adet talep noktasına karşılık gelen nüfus hesaplanmıştır (Şekil 2a). Böylelikle Pendik ilçesinde yerleşim yerleri yoğunluğuna göre talep nüfus dağılımı haritası üretilmiştir. Ulaşım ağı üzerinde faaliyet gösteren 22 kargo şirketinin konumları mevcut tesis arzı olarak belirlenmiştir (Şekil 2b).

ArcGIS Pro 2.4 yazılımında, ulaşım ağında belirlenen arz-talep konumları kullanılarak Konum Tahsis (Location-Allocation) analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz 5 ve 10 dakika süreleri için ayrı ayrı gerçekleştirilmiş olup, mevcut kargo şirketlerinin her bir süre için karşıladığı talep miktarı ayrı ayrı tespit edilmiştir (Şekil 3a ve 4a). Analiz sonuçlarına göre 5 dakika süre erişime göre 719 talep noktasında 694.245 nüfus ile %92.53 talebe erişilebilirlik belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre 10 dakika süre erişime göre 773 talep noktasında 722.684 nüfus ile %99.48 talebe erişilebilirlik belirlenmiştir. Fakat taleplere erişim düzeyi yüksek olmasına rağmen, belirli kargo şirketleri üzerinde talep yoğunluğu aldığı tespit edilmiştir.

Ardından kargo şirketlerinin üzerine düşen mevcut talep miktarını azaltmak/dağıtmak ve talebin karşılanmadığı yerlere etkin hizmet sağlamak için arazi kullanım durumu dikkate alarak 4 yeni aday kargo şirketi yeri bölgesel olarak tespit edilmiştir. Belirlenen 4 yeni kargo şirketi ve mevcut 22 kargo şirketi birlikte kullanılarak 5 ve 10 dk içerisinde mevcut talebe erişebilirlik için Konum Tahis (Location-Allocation) analizi tekrar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3b ve 4b).



Şekil 2. Talep nüfus dağılımı (a) ve ulaşım ağında mevcut kargo şirketleri (b)



Şekil 3. Mevcut kargo şirketlerine (a) ve önerilen kargo şirketlerine (b) göre 5 dk içerisinde karşılanan talep



Şekil 4. Mevcut kargo şirketlerine (a) ve önerilen kargo şirketlerine (b) göre 10 dk içerisinde karşılanan talep

Şekil 3b ve Şekil 4b' de önerilen 4 tesis ile özellikle çalışma alanının doğu ve orta kesimlerindeki mevcut kargo şirketlerinin talep yükü hafifletilmiş olup, çalışma bölgesinin kargo taşımacılık hizmetlerine etkin erişimi sağlanmıştır.

4. Sonuçlar

Çalışmada COVID-19 salgın döneminde kurye ve kargo taşımacılığı gibi lojistik işlerin etkin bir şekilde yürütülmesi için işletmelerin en uygun tesis yeri seçiminde yaklaşım belirlenmiştir. CBS tabanlı ağ analiz teknikleri kapsamında uygun yer seçimi teknikleri irdelenmiştir. İstanbul Pendik ilçesinde yer alan kargo taşımacılığına ilişkin talep analizleri gerçekleştirilerek, işletmelere ait tesislerin en uygun alanlara planlamasına yönelik Empedansı en Aza İndirme / P-Medyan tekniği uygulanmıştır. Tesislere erişilebilirliği en üst düzeye çıkarmak için tesis ve talep yerleri arasındaki toplam ağırlıklı mesafeyi en aza indirecek şekilde, hizmet noktalarına 5 ve 10 dakikada erişimi en uygun nüfus talep nokta/yerlerinin ataması yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere ilçeye 4 yeni işletme tesisi belirlendiğinde hizmet kalitesi artırılmış ve vatandaşların hizmetlere hızlı biçimde etkin erişimi sağlanmış olacaktır. Benzer yaklaşımla, yemek servisinden market alışverişine, kargo hizmetlerinden su siparişine

kadar uygulama problemine göre uygun ağ analiz tekniği belirlenerek, birçok kurye taşımacılığı hizmeti için işletmelerin yer seçimi uygulaması yapılabilir.

Kaynaklar

- Alp, O., Erkut, E., & Drezner, Z. (2003). An efficient genetic algorithm for the p-median problem. Annals of Operations research, 122(1), 21-42.
- Arifin, M. D. (2011). Location allocation problem using algorithm and simulated annealing: a case study based on school in Enschede (Master's thesis, University of Twente).
- Asoğlu, İ., Eren, T., (2018). AHP, TOPSIS, PROMETHEE Yöntemleri ile Bir İşletme İçin Kargo Şirketi Seçimi. Yalova Sosyal Bilimler Dergisi, 8(16):102-122.
- Atmaca, H. E. ve Turğut, D., (2015). Kargo firması Seçimine Yönelik Kriterlerin Belirlenmesinde Türkiye Genelinde Bir Saha Araştırması.Çukurova Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 19(2), 65-79.
- Aydinoglu, A.C., Senbil, M., Saglam, D., Demir, S., (2015). Planning of Parking Places on Transportation Infrastructure by Geographic Information Techniques, 3th International Istanbul Smart Grid and Cities Congress and Fair, 29-30 Mayıs, Istanbul, Turkiye.
- Aydinoglu, A. C., & Iqbal, A. S. (2021). Determining Parking Demand and Locating Parking Areas Using Geographic Analytics Methods. Journal of Urban Planning and Development, 147(1), 05020035.
- Bastı, M. (2012). P-medyan tesis yeri seçim problemi ve çözüm yaklaşımları. AJIT-e: Bilişim Teknolojileri Online Dergisi, 3(7), 47-75.
- Büke, C. O., (2016). Coğrafi bilgi sistemleri tabanlı ağ analizi ve 4 boyutlu bir uygulama : Sakarya Üniversitesi Esentepe.
- Church, R. L., & Sorensen, P. (1994). Integrating Normative Location Models into GIS: Problems and Prospects with the p-median Model (94-5).
- Dapueto, G., Massa, F., Costa, S., Cimoli, L., Olivari, E., Chiantore, M., & Povero, P. (2015). A spatial multi-criteria evaluation for site selection of offshore marine fish farm in the Ligurian Sea, Italy. Ocean & Coastal Management, 116, 64-77.
- Erden, T., Coşkun, M. Z., Ipbüker, C., (2003). CBS' de Ağ Analizi ve Ulaşım Problemleri. Harita Dergisi
- Erkal, T., Değerliyurt M., 2013. Eskişehir'de Acil Durum Yönetiminde Ağ (Network) Analizlerinin Kullanılması. Türk Coğrafya Dergisi, 61:11-20.
- ESRİ (2021a). Network Analysis. (https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/help/analysis/networks/new-network-analysis-layer.htm) Accessed 12 March 2021.
- ESRİ (2021b). Location-Allocation Analysis. (https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/help/analysis/networks/location-allocation-analysis-layer.htm) Accessed 12 March 2021.
- Flisek, P., & Lewandowicz, E. (2019). A methodology for generating service areas that accounts for linear barriers. ISPRS International Journal of Geo-Information, 8(9), 423.
- Geçen, R., (2019). Ağ Analizi Kullanılarak Acil Durumlarda İtfaiye Araçlarının Erişebilirlik Analizi: Ceyhan (Adana) Örneği. Ege Coğrafya Dergisi, 28(2):199-211.

- Hakimi, S. L. (1965). Optimum distribution of switching centers in a communication network and some related graph theoretic problems. Operations research, 13(3), 462-475.
- İstanbul Valiliği, İstanbul Proje Koordinasyon Birimi (İPKB), (2014). Afete Dirençli Şehir Planlama ve Yapılaşma. "İstanbul Sismik Riskin Azaltılması ve Acil Durum Hazırlık Projesi" (İSMEP) Rehber Kitaplar.
- Jiang, B., & Claramunt, C. (2004). A structural approach to the model generalization of an urban street network. GeoInformatica, 8(2), 157-171.
- Karaş, i.R., (2007). Objelerin Topolojik İlişkilerinin 3B CBS ve Ağ Analizi Kapsamında Değerlendirilmesi. (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kesik, O. A., Aydınoğlu, A. Ç., Taştan, B., (2016). Ağ Analizi Tekniklerini Kullanarak Afetlerle Başaçıkabilmede Erişebilirlik: İstanbul Fatih İlçesi Örneği. Doğu Coğrafya Dergisi.
- Maraş, M. (2018). Kentsel yaşam kalitesinin ekonomik boyutu, fındık üretiminin kente katkısı, Fatsa örneği. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztaban, Ö., (2014). Kamu Servislerinin Kentlerde Mekânsal Sunumu Üzerine Kuramsal-Kavramsal Çerçeveler. METU JFA, 31(1):195-214.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), (2020). Nüfus ve Demografi İstatistikleri.
- Uslu, A., Özmen, H., Uyguçgil, H., (2019). Coğrafi Bilgi Sistemleri Ağ Analizinde Anlık Dinamik Sorgulama Simülasyonu. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19(3):743-749.
- Yilmaz, E., Kamaci Karahan, E., 2020. Stratejik Planlama Ekseninde Erişilebilirlik: Tampon ve Ağ Analizlerinin Karşılaştırmalı Değerlendirilmesi. NÖHÜ Müh. Bilim. Derg., 9(1): 335-349.
- Yomralıoğlu, T., (2000). Coğrafi Bilgi Sistemleri: Temel Kavramlar ve Uygulamalar, İstanbul.

MECHANICAL, METALLURGICAL, AND MATERIALS ENGINEERING

Determining Heat Transfer Coefficients of 0.08 mm, 0.1 mm Diameter Wires in Wind Tunnel

Mert Patkavak, Alper Şanlı
mertpatkavak@gmail.com, alpersanli16@gmail.com

Abstract: In this study, it is aimed to determine the number of heat transfer for wires of different diameters for detailed research in parallel and cross flow using wind tunnel. These correlations were found experimentally by passing air over certain diameters of wires at laboratory. The wire diameters used in the experiment are 0.08 mm, 0.1 mm and air velocities are 1 m/s, 1.5 m/s, 2 m/s, 2.5 m/s, 3 m/s, 3.5 m/s, 4m/s, 4.5 m/s, 5 m/s. Wires of various diameters are placed in the wind tunnel. These wires are heated and the heat transfer coefficients with the specified air flows are found. A power supply was used for the heating operation. A multimeter was used to determine the voltage and current values and the resulting wire resistances were calculated. The power that given is equal to the total heat transfer that taken. Electrical power is equal to exertion on convection heat transfer and radiation heat transfer. The heat transfer coefficient is obtained from the formulas of convection heat transfer coefficient and radiative heat transfer coefficient. Fand-Keswani, Churcil, Hilpert correlations in the literature are used in cross-flow. Andrews, PEEK, Kese Matsuo correlations were applied in calculations in parallel flow situations. In these experiments, they were also observed that the heat transfer coefficient change in the wires of different diameters takes place depending on the diameter. The results of the tests are detailed with formulas, tables and graphics. In summary, the heat transfer coefficients were found and their correlations were determined. Cooling has been modeled by these experiments.
Keywords: Convective heat Transfer coefficients, Parallel flow, Cross flow, Wind tunnel, Wire

1. Introduction

Energy transfer as heat is from a high temperature environment to a low temperature environment. Heat transfer stops when the temperature values in these two environments are equalized. Heat can be transferred in three different modes: conduction, convection, and radiation. These heat transfer modes occur when there are temperature differences in the environments. These modes are from high temperature environment to lower temperature environment.

The heat transfer mechanisms used in this thesis are convection and radiation heat transfer mechanisms. These mechanisms are formed on the wires in the wind tunnel environment. The heat transfer with the radiation of the environment in which the wire is located is a size that cannot be negligible, so the results obtained by making only the convection heat transfer coefficient are not healthy.

Wires of various diameters are placed in the air turbine. Wire diameters are 0.08 mm, 0.1 mm. Air velocities in the wind turbine are 1 m/s, 1.5 m/s, 2 m/s, 2.5 m/s, 3 m/s, 3.5 m/s, 4 m/s. Air flow was applied to these wires as parallel and cross flow. Voltage, current, resistance and power values were found with electronic equipments. In these experiments, cooling was modeled and heat transfer coefficients were found. Their heat transfer correlations were determined.

2. Materials and Methods

Conduction occurs as a result of interactions between adjacent particles. It is the transfer of energy from the more energetic particles of a substance to the adjacent less energetic ones. Conduction can occur in solids, liquids or gases (Lienhard, 2010).

$$Q_{Cond.} = -k \times \pi \times D \times L \times \frac{(T_S - T_\infty)}{L} \quad (1)$$

(k, constant thermal conductivity; D, diameter; L, linear dimension; T_s, wire temperature; T_∞, air temperature)

Convection is the energy transferred between the solid surface and the adjacent liquid or gas. As the speed of movement of the fluid increases, the heat transfer transferred by convection increases (Çengel, 2014).

$$Q_{Conv.} = h \times \pi \times D \times L \times (T_s - T_\infty) \quad (2)$$

(h, convection heat transfer coefficient)

Radiation is energy emitted by matter in the form of electromagnetic waves or photons. It is formed as a result of changes in the electronic configurations of atoms or molecules (Lienhard, 2010).

$$Q_{Rad.} = \varepsilon \times \sigma \times \pi \times D \times L \times (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (3)$$

(Ɛ, emissivity; σ, Stefan–Boltzmann constant)

Natural convection is a type of heat transport in which the fluid resulting from temperature changes is produced by density differences. Fluid motion in natural convection is not created by any external source such as a pump or a fan.

With forced convection, heat energy can be transported at desired levels and efficiently. Forced convection is the movement of fluid produced by an external source such as a pump, a fan.

There are two types of flow, laminar and turbulent. The flow type is determined by Reynolds number values. The Reynold number values differ depending on whether the flow is internal flow or external flow. The dimensions of the cylinder and the velocity of the flow are important when choosing the flow type.

Laminar flow is when the flow is regular. Flow occurs at low speeds and low Reynolds numbers. The viscous forces, instability and turbulence tendency of the fluid keep it under control. It creates less wear and tear (Nakamura, Igarashi, 2014).

Turbulent flow is when the flow is irregular. Turbulent flow occurs at high speeds and high Reynolds number. It becomes more frequent in the real environment. It creates more wear and tear.

The position of the roller in the wind turbine is very important. Heat transfer formulas vary according to location. Cross and parallel flow was used in this experiment. The cylinder wire is positioned longitudinally at an angle of 0 degrees with parallel flow. For cross flow, the cylinder wire position is 90 degrees. When a fluid flows across a solid

object or ensemble of solids at a different temperature, crossflow heat transfer results. Heat transfer is a function of the Reynolds Number and Prandtl Number.

Reynolds number is the ratio of the inertia forces to the viscosity forces. The flow regime mainly depends on the ratio of inertial forces to viscous forces in the fluid. This ratio is dimensionless (Golani, Dhiman, 2014).

$$Re = \frac{\rho \times V \times D}{\eta} \quad (4)$$

(ρ, density of fluid; V, bulk velocity; μ, dynamic viscosity of the fluid)

Prandtl number is the ratio of momentum diffusivity to thermal diffusivity. The relative thickness of the velocity and the thermal boundary layers is described by the Prandtl number. This ratio is dimensionless (Çengel, 2014).

$$Pr = \frac{\eta \times c_p}{\lambda} \quad (5)$$

(c_p, specific heat; λ, fluid conductivity)

Nusselt Number is the ratio of total heat flow to heat transmission through transmission. It is common practice to dimension the heat transfer coefficient as h Nusselt number. This ratio is dimensionless (Roland, Noam, 2003).

$$Nu = \frac{h \times D_h}{k} \quad (6)$$

(D_h, hydraulic diameter)

There are many correlations to predict the heat transfer coefficient in the literature. Table 1 also shows the people who have done similar studies in the literature and the correlations they found.

Table 11 Relationships for heat transfer (Nusselt number) in melt spinning

Equation for Nu Number	References and Conditions
Only Parallel Flow	
$Nu=0.76Re^{0.38}$	Andrews (1959)
$Nu=0.42\times Re^{0.334}$	Kase, Matsuo (1965)
$Nu=0.10+0.15\times Re^{0.36}$	Sano (1966)
$Nu=0.76\times Re^{0.41}$	Conti (1970)
$Nu=0.25+0.15\times Re^{0.36}$	Zieminski (1985)
$Nu=0.16\times Re^{0.50}$	Slow melt spinning of PEEK, Oshoshi (1993)
$Nu=3.0\times Re^{-0.22}$	Melt spinning of PEEK, Golzar (2004)

Only Cross Flow	
$Nu=0.891\times Re^{0.33}$	1 < Re < 4, Hilpert (1933)
$Nu=0.821\times Re^{0.385}$	4 < Re < 40, Dito
$Nu=0.615\times Re^{0.466}$	40 < Re < 4000, Dito
$Nu=0.32+0.67\times Re^{0.52}$	0.1 < Re < 10^3, McAdams (1954)
$Nu=0.38\times Re^{0.6}$	10^3 < Re < 5.10^4, Dito
Parallel and Cross Flow	
$Nu=0.42(Re^2 + 64\times Re^2)^{0.167}$	Kase, Matsuo (1965)
$Nu=0.28(Re^2 + 1024\times Re^2)^{0.17}$	Brünig (1999)

These equations give the Nusselt number for various flow conditions. The Nusselt number is written in the equation and the heat transfer coefficient h is found.

3. Theoretical Studies

During the experiment, electrical power delivered by electronic equipment, current on the cylinder, voltage and resistance and temperature values were calculated (Manohar, 2010).

$$Q = I^2 \times R \tag{7}$$

(I, current; R, resistance)

$$R_{Final} = R_0(1 + \alpha \times (T_{Wire} - T_{First})) \tag{8}$$

(R_{Final}, final resistance value; R_0, first resistance value; α, heat conduction according to material; T_{Wire}, last temperature of wire; T_{First}, first temperature of wire)

The power that given is equal to the power that taken. Electrical power is equal to exertion on convection heat transfer and radiation heat transfer.

$$Q_{Total} = I \times V \tag{9}$$

(V, voltage)

$$Q_{Total} = Q_{Conv.} + Q_{Rad.} + Q_{Cond.} \tag{10}$$

$$Q_{Total} = [h \times \pi \times D \times L \times (T_s - T_\infty)] + [\varepsilon \times \sigma \times \pi \times D \times L \times (T_s^4 - T_\infty^4)] \tag{11}$$

As a result of simplification, there is a heat transfer coefficient.

$$h = \frac{Q_{Total} - [\varepsilon \times \sigma \times \pi \times D \times L \times (T_S^4 - T_\infty^4)]}{[\pi \times D \times L \times (T_S - T_\infty)]} \tag{12}$$

4. Experimental Studies

The equipment used during the experiments and their features were introduced.

A power supply is an electrical device that supplies electric power to an electrical load. It is to convert electric current from a source to the correct voltage, current, and frequency to power the load. It is suppling current to wire to generate heat in wire. N5767A (60 V/25 A/1500 W) used in this experiment.



Figure 1. Power supply device N5767A used in the experiment

Wires holder are used to keep the wires stable during air flow. Insulation material is used to prevent current flow. Fixing systems are used.



Figure 2. Wires and wires holder used in the experiment

Digital multimeter is used to read voltage and current values. It enables us to find wire resistance and wire surface temperature with a specific electrical resistance temperature relation formula. ADM-3055 used in this experiment.



Figure 3. Digital multimeter used in the experiment

The wind tunnel moves air around an object. A wind tunnel consists of a tubular passage with the object under test mounted in the middle. Air is made to move past the object by a powerful fan system.



Figure 4. Wind tunnel used in the experiment

Frequency converter allows to control the airflow. The air speed is changed to the desired value with the frequency converter.



Figure 5. Frequency converter used in the experiment

There are lots of cables available for detailed research. The wire thicknesses used in the test are 0.08 mm, 0.1 mm. Its main material is Ni-Cr. During the experiment, values according to Ni-Cr properties were used.

Wire is carefully positioned with the wind tunnel by fixing systems. There is a controlled air flow with frequency converter. The first resistance of the wire is measured by the

multimeter. The current is transmitted through the power supply. The voltage value is measured by the multimeter. As a result of the measurements, the heat transfer coefficient is found by the experimental method. These experiments are applied for cross and parallel flow and have experimental results.



Figure 6. Parallel flow and cross flow assemblies

5. Results

0.08 mm and 0.1 mm Ni-Cr are placed carefully into the wind turbine. Cross flow and parallel flow types use for this experiment. Air flow rate is controlled by frequency. Voltage is measured with the multimeter. The current is measured from the power supply. Resistance is found by voltage and current.

The effect of radiation is measured. By measuring the temperatures, the values Nusselt and heat transfer coefficient are found.

The cross flow test results of the 0.08 mm diameter cylinder are as follows.

Table 2 Diameter, frequency, speed, voltage, current, resistance, power values

Diameter [mm]	Frequency [Hz]	Speed [m/s]	Voltage [V]	Current [A]	Resistance [ohm]	Power [W]
0.08	7.2	5	19.86	0.39	50.92307692	7.7454
0.08	6.4	4.5	19.88	0.39	50.97436897	7.7532
0.08	5.8	4	19.89	0.39	51	7.7571
0.08	5.1	3.5	19.9	0.39	51.02564103	7.761
0.08	4.3	3	19.9	0.39	51.02564103	7.761
0.08	3.7	2.5	19.85	0.385	51.55844156	7.64225
0.08	3	2	19.83	0.38	52.18421053	7.5354
0.08	2.2	1.5	19.83	0.38	52.18421053	7.5354
0.08	1.6	1	19.8	0.375	52.8	7.425

Table 3 Nusselt, heat transfer coefficient, radiation, Reynolds number, T surfaces and Tf values

Nu	Heat transfer coefficient h [W/m²×K]	Radiation [W]	Re	T surface [K]	T surface [°C]	Tf [°C]
2.622540582	981.977539	0.066284157	18.4937	423.00	150.00	86.5
1.943022943	758.8063212	0.100798451	14.9953	459.78	186.78	104.89
1.829746085	721.2927682	0.109939146	13.3251	468.18	195.18	109.09
1.72733641	687.2628946	0.11957352	11.4423	476.57	203.57	113.285
1.72733641	687.2628946	0.11957352	9.80773	476.57	203.57	113.285
0.692258717	328.2452874	0.46808065	5.77534	650.95	377.95	200.475
0.313714265	176.8613189	1.439569175	3.3437 8	855.75	582.75	302.875
0.313714265	176.8613189	1.439569175	2.50784	855.75	582.75	302.875
0.132278766	86.23831504	3.382388228	1.27939	1057.30	784.30	403.65

$$Nu = 0.0982 \times Re^{1.1433} \quad (13)$$

The parallel flow test results of the 0.08 mm diameter cylinder are as follows.

Table 4 Diameter, frequency, speed, voltage, current, resistance, power values

Diameter [mm]	Frequency [Hz]	Speed [m/s]	Voltage [V]	Current [A]	Resistance [ohm]	Power [W]
0.08	7.2	5	20.18	0.38	53.10526316	7.6684
0.08	6.4	4.5	20.2	0.38	53.15789474	7.676
0.08	5.8	4	20.21	0.38	53.18421053	7.6798
0.08	5.1	3.5	20.25	0.38	53.28947368	7.695
0.08	4.3	3	20.27	0.38	53.34210526	7.7026
0.08	3.7	2.5	20.29	0.38	53.39473684	7.7102
0.08	3	2	20.31	0.38	53.44736842	7.7178
0.08	2.2	1.5	20.35	0.38	53.55263158	7.733
0.08	1.6	1	20.19	0.375	53.84	7.57125

Table 5 Nusselt, heat transfer coefficient, radiation, Reynolds number, T surfaces and Tf values

Nu	Heat transfer coefficient h [W/m^2×K]	Radiation [W]	Re	T surface [K]	T surface [°C]	Tf [°C]
2.59624385	972.131057	0.06628415	18.493	423.00	150.00	86.5
1.92713904	752.382303	0.10052128	14.995	459.52	186.52	104.759
1.81642005	715.719337	0.10948921	13.325	467.78	194.78	108.888
1.46453720	598.235163	0.15041423	10.829	500.81	227.81	125.406
1.32882922	552.404026	0.17415944	8.9759	517.33	244.33	133.665
1.21242488	512.775628	0.20029143	7.1556	533.85	260.85	141.924
1.11151916	478.131710	0.22896503	5.5749	550.37	277.37	150.183
0.94536705	420.323251	0.29458069	3.91295	583.40	310.40	166.701
0.62475777	302.427160	0.5397437	2.21237	673.59	400.59	211.795

$$Nu = 0.3848 \times Re^{0.6032} \quad (14)$$

The cross flow test results of the 0.1 mm diameter cylinder are as follows.

Table 6 Diameter, frequency, speed, voltage, current, resistance, power values

Diameter [mm]	Frequency [Hz]	Speed [m/s]	Voltage [V]	Current [A]	Resistance [ohm]	Power [W]
0.1	7.2	5	14.71	0.48	30.64583333	7.0608
0.1	6.4	4.5	14.714	0.48	30.65416667	7.06272
0.1	5.8	4	14.715	0.48	30.65625	7.0632
0.1	5.1	3.5	14.722	0.48	30.67083333	7.06656
0.1	4.3	3	14.775	0.48	30.78125	7.092
0.1	3.7	2.5	14.792	0.48	30.81666667	7.10016
0.1	3	2	14.8	0.475	31.15789474	7.03
0.1	2.2	1.5	14.82	0.47	31.53191489	6.9654
0.1	1.6	1	14.84	0.47	31.57446809	6.9748

Table 7 Nusselt, heat transfer coefficient, radiation, Reynolds number, T surfaces and Tf values

Nu	Heat transfer coefficient h [W/m^2×K]	Radiation [W]	Re	T surface [K]	T surface [°C]	Tf [°C]
2.38307948	713.851459	0.08285519	23.1171	423.00	150.00	86.5
1.93451494	596.092728	0.11042159	19.565	447.53	174.53	98.765
1.91748458	591.603437	0.11180601	17.361	448.66	175.66	99.33
1.80481777	561.851504	0.12181980	14.919	456.59	183.59	103.295
1.21828456	404.865201	0.21639916	11.205	516.64	243.64	133.32
1.09339581	370.732251	0.25463794	8.9621	535.90	262.90	142.95
0.46358550	187.296888	0.89625564	5.0840	721.48	448.48	235.74
0.19565211	92.9761367	2.46488573	2.8169	924.89	651.89	337.445
0.17525951	84.70506872	2.723749495	1.81653	948.04	675.04	349.017

$$Nu = 0.079 \times Re^{1.1138} \quad (15)$$

The parallel flow test results of the 0.1 mm diameter cylinder are as follows.

Table 8 Diameter, frequency, speed, voltage, current, resistance, power values

Diameter [mm]	Frequency [Hz]	Speed [m/s]	Voltage [V]	Current [A]	Resistance [ohm]	Power [W]
0.1	7.2	5	16.13	0.45	35.84444444	7.2585
0.1	6.4	4.5	16.14	0.45	35.86666667	7.263
0.1	5.8	4	16.16	0.445	36.31460674	7.1912
0.1	5.1	3.5	16.16	0.44	36.72727273	7.1104
0.1	4.3	3	16.17	0.44	36.75	7.1148
0.1	3.7	2.5	16.2	0.44	36.81818182	7.128
0.1	3	2	16.2	0.44	36.81818182	7.128
0.1	2.2	1.5	16.26	0.44	36.95454545	7.1544
0.1	1.6	1	16.28	0.44	37	7.1632

Table 9 Nusselt, heat transfer coefficient, radiation, Reynolds number, T surfaces and Tf values

Nu	Heat transfer coefficient h [W/m^2×K]	Radiation [W]	Re	T surface [K]	T surface [°C]	Tf [°C]
2.45059718	734.0763879	0.082855196	23.1171	423.00	150.00	86.5
1.90237665	590.0529374	0.117641929	15.5172	453.33	180.33	101.666
0.60901872	233.2932693	0.626141386	9.04245	661.61	388.61	205.806
0.27590524	124.2184746	1.780252461	5.83576	853.49	580.49	301.745
0.26420422	119.9269198	1.871325015	4.81444	864.05	591.05	307.025
0.23117045	107.4979596	2.1655782	3.91135	895.76	622.76	322.88
0.23117045	107.4979596	2.1655782	3.12908	895.76	622.76	322.88
0.17287741	84.22721648	2.855176699	2.1535	959.17	686.17	354.582
0.15529382	76.80915564	3.117663511	1.38903	980.30	707.30	365.150

$$Nu = 0.0682 \times Re^{1.0682} \quad (16)$$

Other formulas in the literature have been searched. The following values are available for comparison with the literature. It has been compared with other studies.

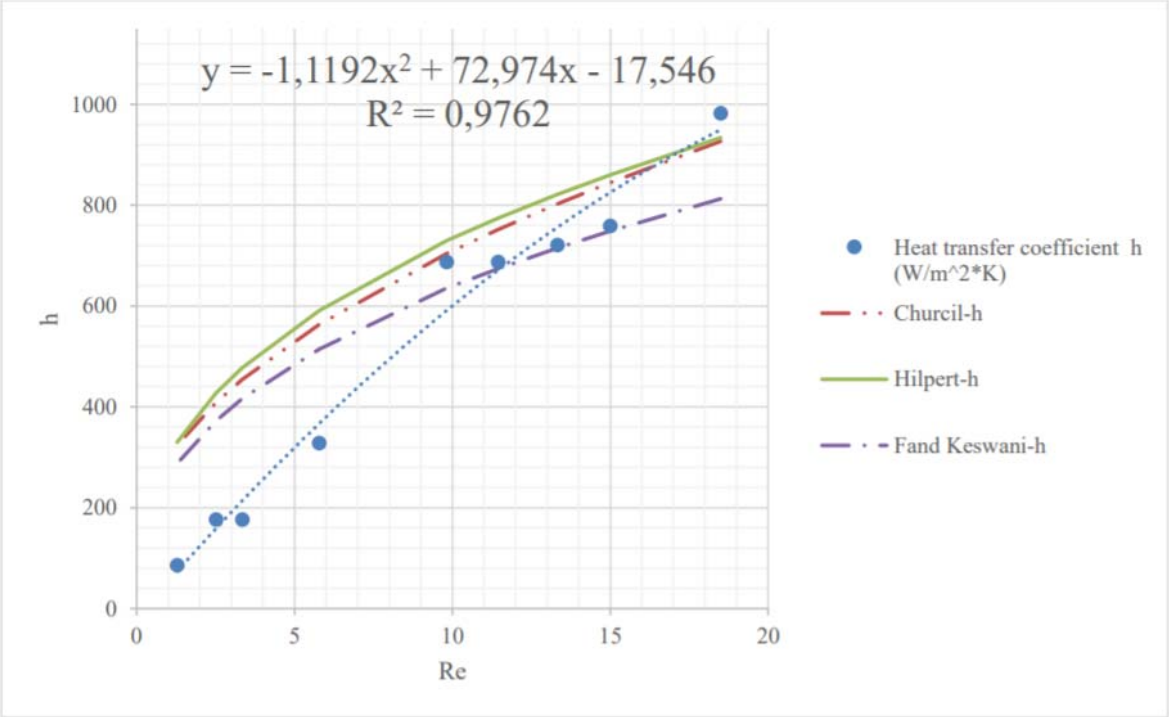


Figure 7. The heat transfer coefficient-Reynolds numbers for cross flow 0.08 mm

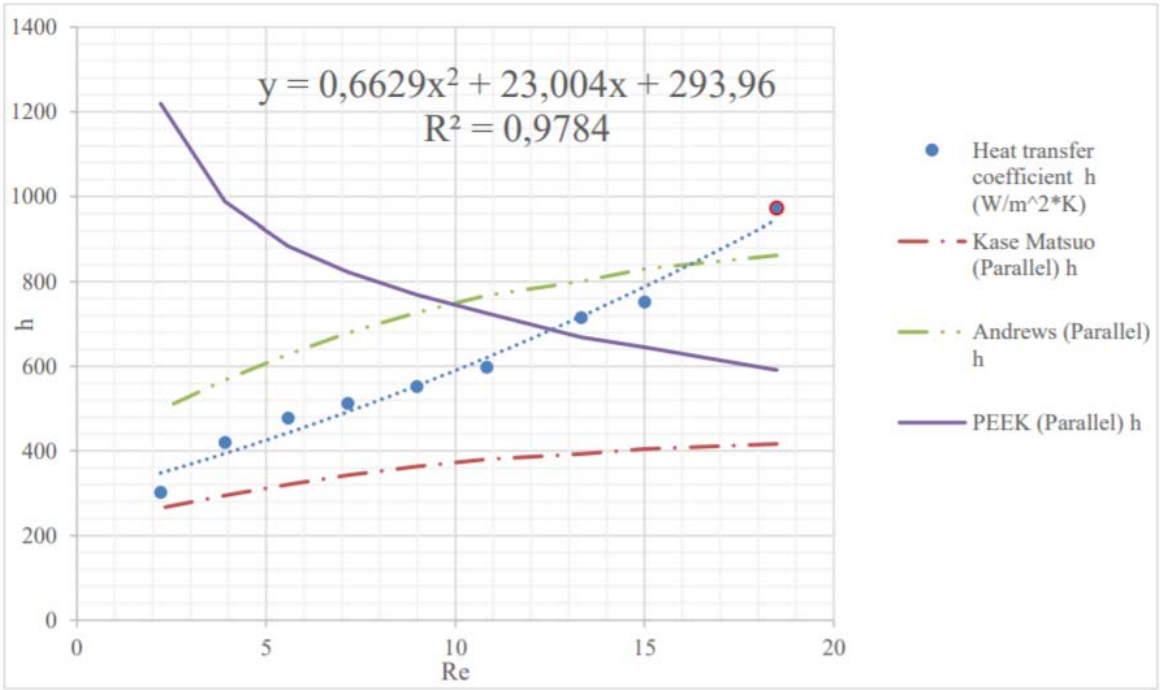


Figure 8. The heat transfer coefficient-Reynolds numbers for parallel flow 0.08 mm

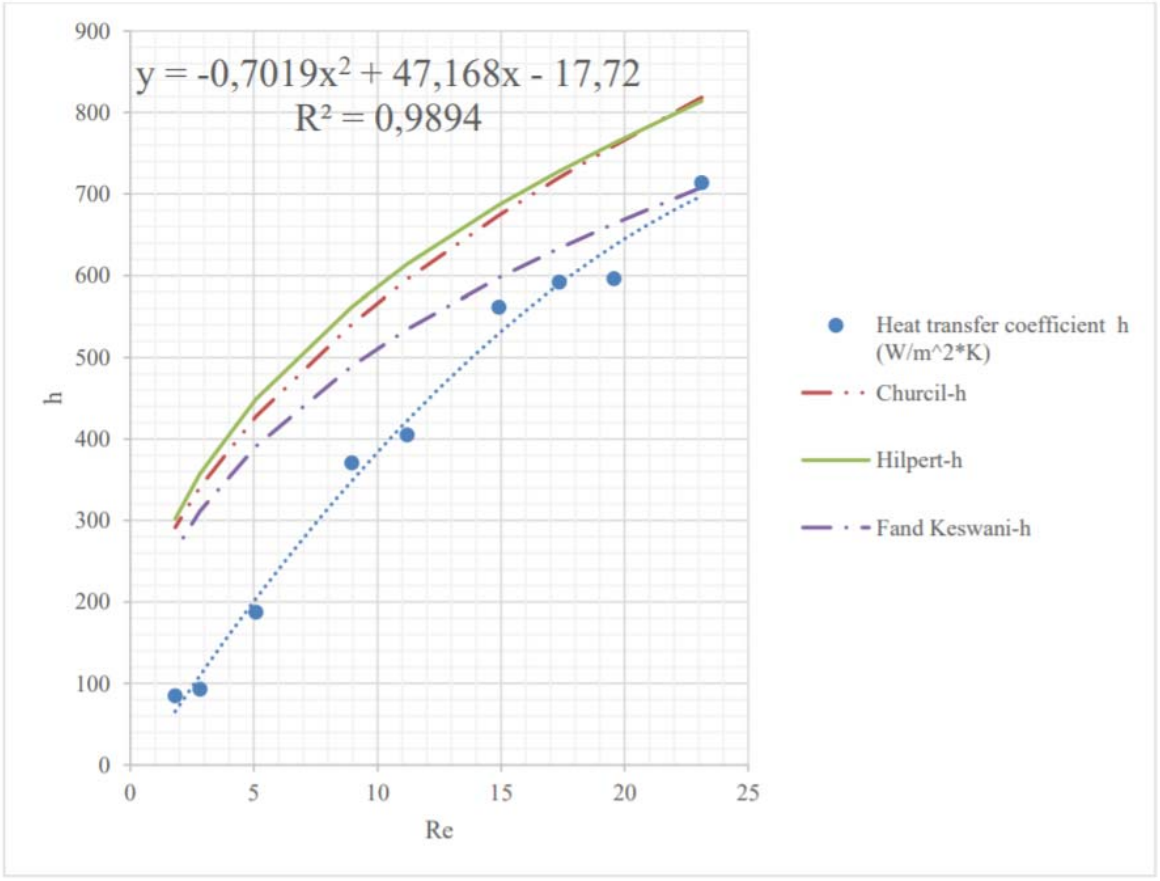


Figure 9. The heat transfer coefficient-Reynolds numbers for cross flow 0.1 mm

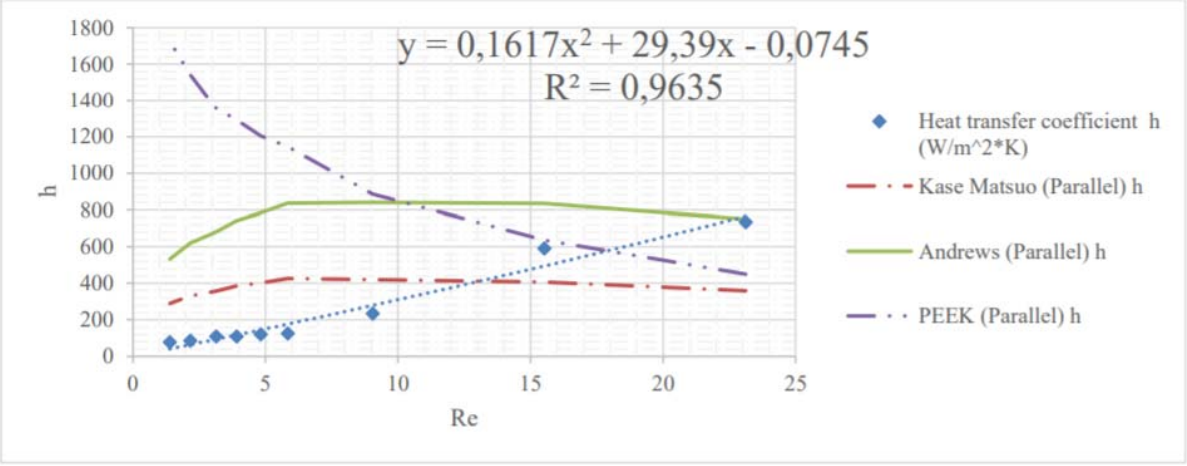


Figure 10. The heat transfer coefficient-Reynolds numbers for parallel flow 0.1 mm

As a result, the correlations we have obtained from the experiments are given below in order to use Nusselt in thin wires in low Reynolds numbers.

Table 10 Conclusion correlations

Diameter and flow type	Heat transfer coefficient h [W/m²×K]
0.08 mm, Cross Flow	$Nu = 0.0982 \times Re^{1.1433}$
0.08 mm, Parallel Flow	$Nu = 0.3848 \times Re^{0.6032}$
0.1 mm, Cross Flow	$Nu = 0.079 \times Re^{1.1138}$
0.1 mm, Parallel Flow	$Nu = 0.0682 \times Re^{1.0682}$

6. Conclusions

We have studied the cross-and-parallel flow of known diameter wires. We obtained experimental values with wind tunnel and various instruments in laboratory. We did a literature search and compared all the results. The differences are due to the shape and internal structure of the materials they use. We found our own correlations with the results.

In general, when the fluid is cross flow, if the number of Reynolds is less than 10, then Churcill is greater than Fand-Keswani correlations. These results are easily observed from the graphs. In the case of parallel flow, when the number of Reynolds reaches 20, the correlations of Andrews are closer to our results. At lower Reynolds numbers, our correlated bowl is closer to Matsou. As a result, the correlations we have obtained from the experiments are given below in order to use Nusselt in thin wires in low Reynolds numbers.

References

- Çengel, Y. (2014). Heat Transfer; A Practical Approach. 2nd ed.
- Golani, R., Dhiman, A. (2014). Fluid Flow and Heat Transfer Across a Circular Cylinder In the Unsteady Flow Regime. The International Journal of Engineering And Science IJES 2319:1805.
- Lienhard, J. (2010). A Heat Transfer Textbook. 3rd ed.
- Manohar, K. (2010). A Comparison of Correlations for Heat Transfer From Inclined Pipes. International Journal of Engineering (IJE), Volume: 4, 269:278.
- Nakamura, H., Igarashi, T. (2014). Variation of Nusselt Number With Flow Regimes Behind a Circular Cylinder for Reynolds Numbers From 70 To 30000” , International Journal of Heat and Mass Transfer 47(23):5169-5173.
- Roland W., Noam L. (2003). Convection Heat Transfer Coefficients for Axial Flow Gas Quenching of a Cylinder. Proceedings of the Fourth International Conference on Quenching and the Control of Distortion.
- Yuge T. (1960). Experiments On Heat Transfer From Spheres Including Combined Natural and Forced Convection. Transactions of the ASME 214:220.

Self-Scheduling Controller Via Multi-Objective Optimization for Longitudinal Motion of Aircraft

Aisha Sir Elkhatem and Seref Naci Engin
Control and Automation Engineering Department, Electrical and Electronics Engineering Faculty, Yıldız Technical University
nengin@yildiz.edu.tr, serefnaci@gmail.com

Abstract: In this paper, a novel gain-scheduling approach is investigated to overcome the performance and robustness limitations of the conventional gain scheduling method. This is accomplished by formulating the gain scheduling problem for different flight conditions of the aircraft in a multi-objective optimization problem framework that is then solved by the nondominated sorting genetic algorithm II (NSGA-II). The solutions for the multi-objective problem, known as Pareto-front approximation (PFA), are obtained based on minimizing the integral of time absolute error (IAE) at each flight condition as the objective function. Meanwhile, a new auto decision-maker method is proposed to find the optimal parameters of the self-scheduling controller, which is designed based on the classical PID and fractional order PID (FOPID) approaches from the calculated PFA according to the current flight condition. Dominance-based and the proposed new hybrid search approaches are considered as an attempt to provide a Pareto-front approximation with higher quality. The gain-scheduling controller is evaluated according to the quality of the nondominated optimal solutions and step response specifications at the selected flight conditions.
Keywords: Aircraft control, Self-Scheduling, Multi-Objective optimization, Genetic Algorithm, Fractional order PID

1. Introduction

Aircraft is one of the dynamic systems that have nonlinearity and complex behaviour that make designing an appropriate control system is a challenge. Designing a control system for those nonlinear dynamics can be carried out in many ways; first, the design can be conducted by means of the linear control techniques after linearization of the dynamics around the equilibrium points. Then, those sets of linear controllers can be interpolated according to exogenous and/or endogenous variables. One of the control design methods among this first approach is known as the classical gain scheduling method, which is the most prevalent method that has been applied in the aerospace field, W. J. Rugh and J. S. Shamma (2000). However, the main drawback of the classical gain-scheduling method is that the actual nonlinearity property of the dynamics is not included in the design of the controller, so the performance and stability issues of the controller can be just ensured for the selected operating points, D. J. Leith and W. E. Leithead (2000). The second way in designing a control system for the non-linear dynamics can be achieved by obtaining a linear-parameter-varying (LPV) model from nonlinear dynamics and then design a single controller known as an LPV controller; the gains of that controller vary according to the plant dynamics, W. J. Rugh and J. S. Shamma (2000). In this case, from a stability perspective, LPV control theory with a common size and structure can solve the interpolation problem of classical gain-scheduling and can ensure global stability of the closed-loop system. The main problem related to the LPV method is that it is too time-consuming when determining which physical effects that capture the nonlinearities of the plant and must be included in the LPV model. These features make the LPV method is still not applicable and restricted to academic research.

Recent research tends to overcome the restriction of the classical gain-scheduling method by ensuring smooth switching between controllers and improving the LPV single controller's conservative feature that may occur when the aircraft flight envelope is large. In (David S. and Lahcen S.(2011)) by considering the two main gain scheduling methods mentioned previously, a new approach is proposed for gain scheduling control for a longitudinal flight problem that preserves the benefits of the method and avoids the drawbacks. That was achieved by designing one initial controller and extend its performance for many equilibrium points while guardian maps were applied to ensuring stability and performance constraints. Likewise, based on the idea of the classical gain scheduling control, the work in H. Lhachemi, D. Saussi, and G. Zhu (2014) developed a robust and smooth self-scheduled longitudinal flight control system for F-16 Fighting Falcon by designing H_1 multi-model controllers over its flight envelope. To guarantee global stability, the “Hinfstruct” MATLAB tool has been utilized to optimize the controllers' gains and ensure smooth scheduling. Note that in this framework, the stability of the system cannot be guaranteed for time-varying gains. In (H. Lhachemi, D. Saussi´e and G. Zhu (2014)), the authors extended the previous work to ensure a high overall system performance by tuning weighting coefficients of structured H_1 design through the “Hinfstruct” MATLAB tool. But still, an ad hoc procedure has been used to adjust the weighting coefficient.

On the other hand, the gain scheduling technique has been investigated in the control of the aircraft surfaces’ flutter suppression, like wings and tails [6]. In (J.M. Barker and G.J. Balas (2000), two linear parameter-varying gain-scheduled, controllers are presented as a function of Mach number and dynamic pressure, and compared with linear fractional transformation (LFT) gain scheduled controller, J.M. Barker, G.J. Balas and P.A. Blue (1999) for active flutter suppression of the NASA Langley Research Center’s Benchmark Active Control Technology (BACT) wing section. The results showed that the LPV controllers demonstrated the closed-loop stability and performance in the presence of a Dryden wind-gust disturbance. Furthermore, classical gain scheduling for flutter suppression has been developed based on population decline swarm optimization interpolating the controller parameters according to airflow speed values, R. V. Carmelo and O. Calogero (2020). Moreover, L. Jinfu, M. Yujia, Z. Linhai, Z. Hui, L. Huanpeng and Y. Daren (2020) introduced some modifications for the LPV synthesis method in order to handle the fast variation of scheduling parameters and high nonlinearity of the aero-engine. Furthermore, gain-scheduling control was proposed for aero-engine with strong nonlinearity, L. Zhidan, G. Linfeng and F. Ding (2020) based on estimation performance degradation with constrained control inputs.

The stability guarantee between the linearized trim points of the gain scheduling technique can be argued from another perspective based on differentiate between slowly-varying dynamic states such as altitude and airspeed for transport aircraft from rapid dynamic changes such as the angle of attack for the fighter aircraft. Dynamic gain scheduling techniques were proposed in the literature, T.S. Richardson, A. Dubs, (2005) and M.N. Hammoudi, M.H. Lowenberg (2008), as more effective methods than input scheduling since they extend the stability to the operating regions even in the case of too rapid manoeuvres. More recently, a multi-variable dynamic gain scheduling was preferred to relax the stability guarantee restriction of the classical gain scheduling just for slow variation conditions. As in W. Yang, M.N. Hammoudi and G. Hermann, M. Lowenberg and X. Chen (2012), a multi-variable dynamic gain scheduling was investigated with the aim of compensating for non-linearity during the rapid

manoeuvres of the unstable F16 aircraft based on scheduling controller gains with all (i.e., two) state variables. In H. Jordan, G. David and J.S. Alistair (2020), roll, pitch, and yaw angular velocities for a six-degree of freedom non-linear aircraft model were obtained based on a set of proportional integral derivative (PID) controllers. A continuous multi-gain surfaces (CMGS) and normalized continuous multi-gain surfaces are proposed as novel adaptation criteria to find the real-time PID controller gains.

The gain-scheduling control approach is used successfully in the aviation field, due to its ability to track aircraft's dynamic behaviour during manoeuvring at different altitudes and Mach numbers. Moreover, it has the benefits of the simplicity of design and implementation. It is designed with linear control design tools and deals with non-linear problems. But two main assumptions still restrict the design of a good gain scheduling control: First, the selected scheduling variables should consider vary slowly to guarantee the stability of the closed-loop system. Second, frozen parameter stability, which means the stability and performance of the closed-loop system are ensured only for the selected equilibrium points.

Furthermore, the classical gain scheduling technique is considered to be a form of an open-loop adaptive control system, W. J. Rugh and J. S. Shamma (200), because the adaptation mechanism (employing look-up table) is used to select the controller parameters according to the detected operating point. It neither measures the variations in the system performance resulting from the change in controller parameters nor checks the efficiency of the parameter adaptation. Therefore, gain-scheduling control is still an open problem for researchers in various fields.

This work aims to develop a new approach to overcome the problems of current gain scheduling techniques. The approach focuses on reflecting the various requirements of the control system for aircraft according to its operating conditions (altitude, Mach numbers, dynamic pressure, angle of attack, etc.) by a specific performance index of the control system at that point. This can be accomplished by formulating the gain scheduling problem as a multi-objective optimization problem. The main objective of a multi-objective problem is to search for the optimal solutions that can achieve all the control objectives, which is also known as the Pareto optimal solutions that ensures a smooth self-scheduling control system for all flight envelopes. Dominance-based and novel hybrid approximations search approaches are considered in order to find Pareto-front approximation (PF^A). Then, the ability of search approaches to obtain a true Pareto-front (PF) with high-quality trade-offs is measured with respect to several desirable features like capacity (crowding of solutions), convergence, and diversity of PF. Subsequently, in order to choose one solution from a set of obtained Pareto front solutions and implement it in the self-scheduling controller according to aircraft operating point, a new method to obtain an auto-decision making is introduced. On the other hand, nondominated sorting genetic algorithm II (NSGA-II), D. Kalyanmoy, P. Amrit, A. Sameer and T. Meyarivan (2002) is used as the multi-objective optimizer to obtain a set of a non-dominated optimal solutions.

2. Proposed approach: self-scheduling multi-objective optimization

The classical gain scheduling control of an aircraft is usually constructed on the basis of the following idea. There are suitable values of the gain scheduling controller parameters, which can achieve acceptable performance as well as maintain the stability of the closed loop system according to the operating conditions of the aircraft. These operating conditions include the selected scheduling variables (altitude, Mach

number, etc.), predicted uncertainties and turbulence predetermined by the designer. Therefore, according to these considerations, the look-up table will be established offline as an adaptation mechanism for classical gain-scheduling, as shown in Figure1. The insufficiency of these procedures in establishing a good gain scheduling controller is that the obtained values of controller parameters represented in the look-up table can ensure the closed-loop stability for only the selected operating conditions in advance.

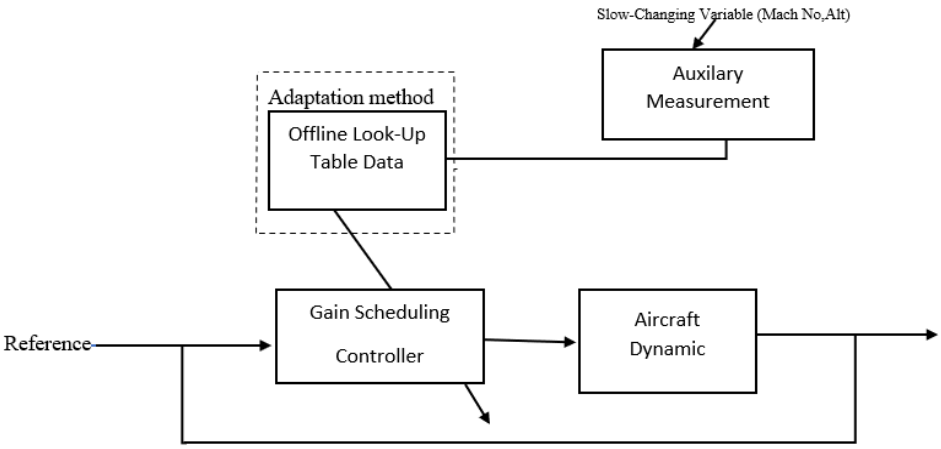


Figure 1. Classical form of a gain scheduling block diagram (W.J. Rugh and J.S. Shamma (2000))

In this paper, the proposed idea is based on employing the different performance requirements of the gain-scheduling controller in accordance with the flight conditions and reflecting those requirements with different performance indices for each flight condition case, then formulating them in the form of a multi-objective optimization problem structure. Then the constituted multi-objective problem can be solved by finding several trade-offs among various objectives known as a finite Pareto-front approximation (PF^A). Finally, to select one solution from a set of obtained solutions according to the current operating condition of the aircraft and implement it into the self-scheduling controller online, the decision-maker is added to the proposed control system, as shown in Figure 2.

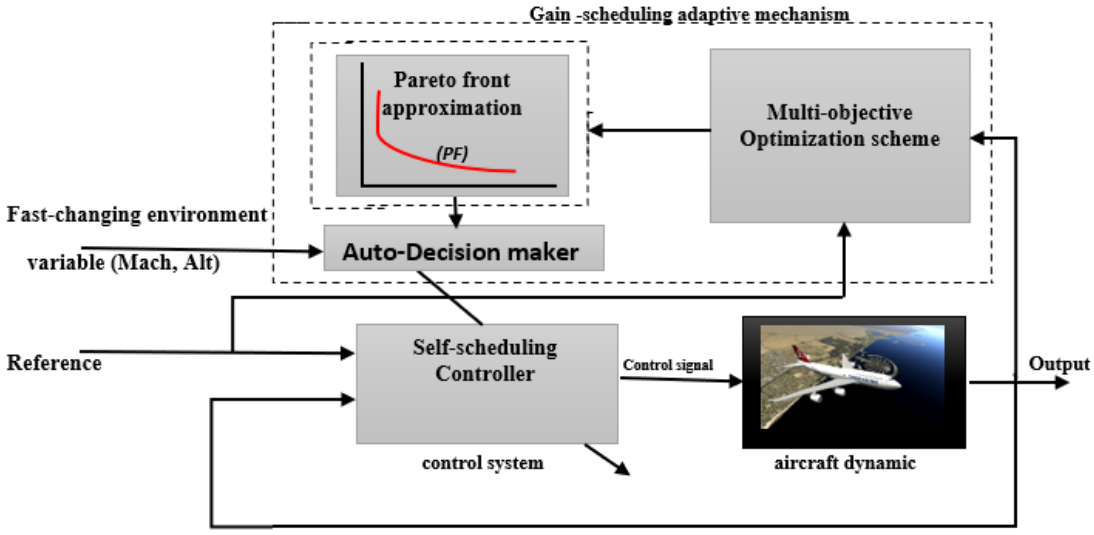
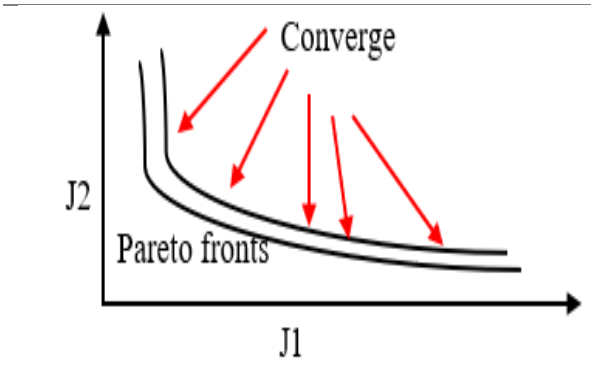


Figure 2. Proposed self-scheduling structure

The main success of the proposed approach is that the solution of the multi-objective problems is a set of feasible solutions that satisfies simultaneous optimization of different performance requirements, known as a finite Pareto-front approximation. In our case, the objectives are to obtain maximum performance based on error identification between actual and desired flight condition for aircraft dynamic at selected flight envelope. Thus, the obtained set of solutions fulfils all the control objectives, which can extend the performance and stability of the closed-loop system from just the specified operating points to the transition points as well. Moreover, the proposed self-scheduling controller can be designed based on classical or optimal control theory.

The Pareto-front approximation can be obtained with different search approaches, which have been classified according to the problem formulation method. Dominance-based, decomposition-based, metric-driven, and hybrid approximations are presented in the literature (Miguel G. V., Jesús S. P., Alejandro R. and Saul E. (2020)), as four approaches of search to find the best quality Pareto-Front approximation. Hence, in this work, the dominance-based approach problem formulation is examined to find a good Pareto-front approximation. In addition, a novel hybrid approximation based on modifying the dominance-based approach to improve the quality of the Pareto-front approximation as well as to improve the performance of the self-scheduling controller is proposed. Furthermore, convergence, capacity, and diversity of the solutions of the Pareto-front approximation are considered to evaluate and verify the effectiveness of the quality Pareto-front approximation according to multi-objective evolutionary algorithms (MOEA) search approaches and then ensuring effective tuning of the self-scheduling controller with a sufficiently ensured global stability of the closed-loop system. A large number of different trade-offs in the Pareto-front is known as the capacity of Pareto-front (PF). On the other hand, Pareto-front convergence can be defined as the capacity of trade-off to reach the real Pareto front, Figure 3. Diversity is related to the number of similar solutions in the Pareto-front. Finally, the large distance between the solutions is preferred, Figure 4.



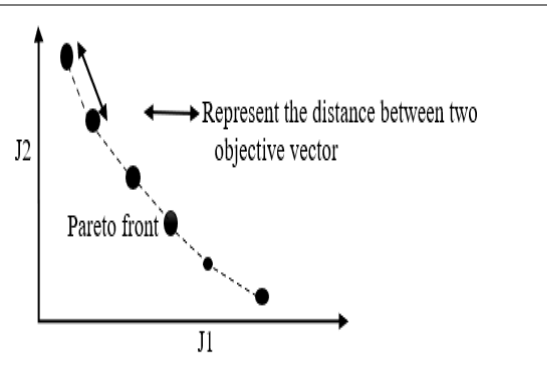


Figure 3. Convergence of Pareto front **Figure 4. Divergence of Pareto fronts**

The last part of the proposed structure is referred to as decision-maker (DM). The aim of the decision-maker is to choose one solution from the obtained Pareto front according to the actual flight condition and implement it in the self-scheduling controller.

3. Performance index and mathematical background of the proposed approach

The integral of absolute error (IAE) performance index is chosen to evaluate the self-scheduling controller gains corresponding to flight conditions. According to estimated

outputs, the IAE index highly penalizes errors based on calculating the degree of similarity between the required and the estimated operating conditions. In this paper, two flight conditions are considered and identified by IAE_1 and IAE_2 performance indices. When IAE_1 tends to zero, then the self-scheduling controller gains coincide with the behavior of aircraft at operating condition one. Similarly, when IAE_2 tends to zero, then the self-scheduling controller gains resembling the aircraft behavior at flight conditions two. In general, solving a multi-objective optimization problem (MOOP) is composed of three important and completely different steps:

Step 1. Establishing a mathematical model.

In this paper, dominance-based and proposed-hybrid approaches are considered to formulate the multi-objective problem:

i. **Dominance-Based method**

The solution is based on finding the Pareto non-dominated sets by formulating the multi-objective problem according to equation (1):

$$J_{Dominance-based} = [J_1,\ J_2]^T \quad (1)$$

where, $J_1 = IAE_1$ indicates how the estimated operating condition-1 resembles the behavior of the aircraft when IAE_1 tends to zero. However, $J_2 = IAE_2$ indicates how the estimated operating condition-2 resembles the behavior of the aircraft when IAE_1 tends to zero.

ii. **Proposed hybrid method.**

In this paper, a novel approach of formulating a multi-objective problem to produce good distributed feasible solutions is introduced. The new formulation is based on introducing adaptive weighting factors β_1, β_2 that should be changed according to the change of the flight condition in order to add more preference to enhance the performance of the self-scheduling controller to detect the real operating condition and to obtain a smooth and adaptive conversion between gains according to equilibrium points of aircraft by improving the performance of Pareto front (capacity, coverage, and diverge).

A novel formulation of the multi-objective problem based on adding the preference to the objective function that is presented according to the classical dominance-based approach as follows:

$$J_{proposed} = minimize(IAE) = [\beta_1.J_1,\ \beta_2.J_2]^T \quad (2)$$

where β_1, β_2 are constrained preferences and change between 0 and 1, which are imposed more preference with the objective functions to improve the Pareto fronts corresponding to the current flight condition. β_1 is the constrained weighting preferences factor should be maximized with the second objective function when the aircraft at flight condition-2, however, β_2 is the constrained weighting preference factor and should be maximized with the first objective function when the aircraft is at flight condition-1, where $\beta_2 = 1 - \beta_1$, moreover, β_1, β_2 can help to obtain uniform optimal solution distribution.

Step 2. Optimization Process

The optimization process is defined as a process of finding a Pareto-optimal solution set or non-dominated optimal solution set using one of the metaheuristics optimization algorithms. In this paper, nondominated sorting genetic algorithm II (NSGA-II) multi-objective optimizer is applied for the formulated problem above, that is equations (1 and 2).

Step 3. Auto-Decision Maker

In general, there are many ways to achieve the Decision Maker process presented in the literature (Muhammad N. Y. Mansour S.A .(2020)),as follows:

a) A priori way is based on selecting the interested area prior to the optimization process according to a set of unalterable preferences that were previously determined. The weighted sum is an example to the priori method. However, it cannot accommodate any unknown uncertainties and disturbances.

b) A posteriori preference handling method is based on selecting the best solution after the optimization process.

c) Finally, the progressive method is based on altering the preferences during the search for the PFA.

In this paper, the decision-maker is identifying the operation conditions for the gain scheduling controller according to the posterior method, and the best compromise solution is chosen according to the calculated performance indices (IAE_1, IAE_2) and proposed preferences weights (β_1 and β_2) from every determined Pareto-front approximation. Moreover, in this paper, “automated” means the selection process of the best solution and is evaluated based on quantitative information of the PFA without a human designer decision.

In the proposed self-scheduling controller as presented in Figure 2, and after finding non-dominated optimal solutions (Pareto-front) set of the multi-objective optimization problem in step-2, only one solution should be chosen from the obtained Pareto optimal solution sets and utilized by the self-scheduling controller according to the current flight condition. For example, when the aircraft is flying at flight condition-1, in this case, the corresponding IAE_1 should be less than IAE_2 and the decision-maker should detect the fight condition according to those cost function values. One of the successful methods to facilitate the ability of the decision-maker to find the best solution from the obtained non-dominated optimal solution between the different flight envelopes is to reduce the objective space as well as keeping the advantages of the multi-objective optimization (MOO) approach, which is the basic idea behind the proposed new algorithm for selecting the optimum solution for flight envelope. The steps of the proposed decision-maker algorithm are presented as follows:

1. First, sorting (ranking) the obtained non-dominating feasible solutions into two sets that are classified according to the value of the performance index (IAE_1 and IAE_2) as follows, Figure 5.

$$Auto\text{-}decision\ maker = \begin{cases} if\ IAE_1 < IAE_2 \ldots . set\text{-}1\ (flight\ condition\text{-}1) \\ if\ IAE_2 < IAE_1 \ldots . . set\text{-}2\ (flight\ condition\text{-}2\ ) \end{cases}$$

2. Second, based on the two sets obtained in step 1, the best solution for the first flight condition can be determined by finding the most minimum value of IAE_1 in the first classified set, however, the most minimum value of IAE_2 from the second classified sets represent the best solution of the second operating condition, as illustrated in Figure 5.
3. Finally, if the aircraft is flying at flight-1, then the decision-maker uses the gains corresponding to the most minimum value of IAE_1 in the self-scheduling controller.

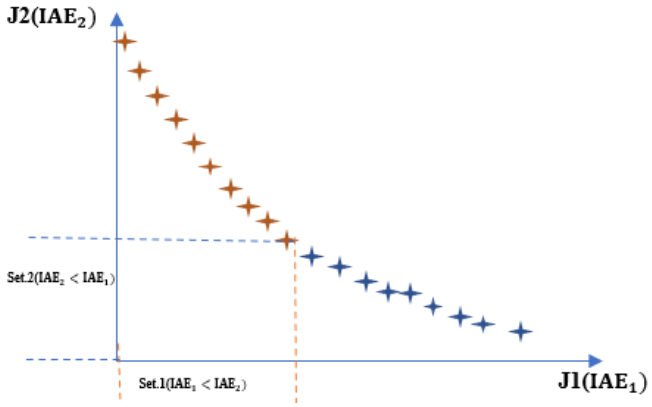


Figure 5. Ranking the obtained non-dominating feasible solutions.

4. Aircraft model and self-scheduling controller

In the proposed structure explained in Figure 2, a parameter-varying self-scheduled controller is designed based on PID and fractional-order PID (FOPID) classical control approaches. The parameters of those controllers are assumed to be changed according to the aircraft flight and uncertainty conditions. The proposed self-scheduling structure is tested for two trim points selected in the aircraft flight envelope for the altitudes of 4000 to 7000 m, Mach number of 0.565 to 0.7 and true velocity of 150 to 250 m/s as obtained in G.J. Balas, M.E. Andres (2004).The standard state-space representation of this dynamic system is presented in (4),

$$\dot{\boldsymbol{x}}(t) = \boldsymbol{A_i x}(t) + \boldsymbol{B_i u}(t),\ \boldsymbol{y}(t) = \boldsymbol{C_i x}(t) + \boldsymbol{D_i u}(t) \quad (4)$$

where $\boldsymbol{A_i} \epsilon R^{n\times n}, \boldsymbol{B_i} \epsilon R^{n\times m}, \boldsymbol{C_i} \epsilon R^{p\times n}$are the system, input and output matrices, respectively, which are all changed according to flight conditions. $\boldsymbol{x}(t) \epsilon R^{n\times 1}$ is the state vector, $\boldsymbol{u}(t) \epsilon R^{m\times 1}$ is the input or control vector and, $\boldsymbol{y}(t) \epsilon R^{p\times 1}$ is the output vector. The longitudinal state vector, control vector, and output vector can be defined as $\boldsymbol{x} = [\alpha\ q\ V_{TAS}\ \theta\ h_e]^T$, $\boldsymbol{u} = [\delta a\ \ \delta e]^T$, $\boldsymbol{y} = [\gamma\ a\ \theta\ q\ \ V\ \ h_e]^T$ where, the five states are the angle of attack α (rad), pitch rate q (rad/s), the true velocity V_{TAS} (m/s), pitch angle θ (rad), and altitude h_e (m). There are two control inputs, the stabilizer deflection $\delta a\ (rad)$ and elevator deflection δe (rad). The measurements available are flight path angle γ (rad), aircraft acceleration $\dot{V}\ (m/s^2)$, pitch angle θ (rad), pitch rate q (rad/s), velocity V (m/s), and altitude h_e (m).

In this study, the integral of the absolute error (IAE) is chosen as the objective function to be minimized in order to determine the best gain for the self-scheduling controller according to the flight condition. Then the optimization problem is defined as:

$$Multi\text{-}Objective\ functions\ = \\ min\begin{cases} J_1 = \beta_1\ \times IAE_{\ 1} & flight\ condition\text{-}1 \\ J_2 = \beta_2 \times\ IAE_2 & flight\ condition\text{-}2 \end{cases} \quad proposed\ approach \tag{5}$$

$$Multi\text{-}Objective\ functions\ = \\ min\begin{cases} J_1 = IAE_1 & flight\ condition\text{-}1 \\ J_2 = IAE_2 & flight\ condition\text{-}2 \end{cases} \quad domanance\ based \tag{6}$$

Subject to,

$$constraints = \begin{cases} k_{p_{min}} < k_p < k_{p_{max}} \\ k_{I_{min}} < k_I < k_{I_{max}} \\ \mu_{min} < \mu < \mu_{max} \\ k_{d_{min}} < k_d < k_{d_{max}} \\ \lambda_{min} < \lambda < \lambda_{max} \\ \beta_{1min} < \beta_1 < \beta_{1max} \end{cases} for\ FOPID\ and \begin{cases} k_{p_{min}} < k_p < k_{p_{max}} \\ k_{i_{min}} < k_i < k_{i_{max}} \\ k_{d_{min}} < k_d < k_{d_{max}} \\ \\ T_{f\,min} < T_f < T_{f\,max} \\ .. \end{cases} for\ \ PID \tag{7}$$

$$Upper\ and\ lower\ band\ for\ FOPID\ and\ PID \begin{cases} -150 < k_p < 15 \\ -150 < k_i < 15 \\ 0.1 < \ \mu \ < 0.9 \\ -150 < k_d < 15 \\ 0.1 < \lambda < 0.9 \\ 0.001 < T_f < 0.05 \end{cases} \tag{8}$$

5. Results and Discussion

The results are discussed from two aspects. The first aspect is related to the quality of Pareto-front approximation for different search approaches, i.e., dominance-based, proposed method. The good quality of Pareto-front approximation reflected high performance of the self-controller over the flight envelope and ensured the stability for transition between flight conditions. In this aspect, the quality of results is determined based on the capacity, diversity, and convergence of the obtained feasible solutions. The other aspect is concerned with the response of the controller for the selected solution by the proposed decision-maker algorithm.

5.1. Self-scheduling controllers based on the Dominance-Based method

The Pareto fronts obtained by NASGAII-PID and NASGAII-FOPID, based on the dominance-based problem formulation method, are shown in Figures 6 and 7, respectively. According to the distribution of the obtained Pareto-fronts, the performance of the self-scheduling controller that is designed based on the FOPID controller performed better than the PID based one in terms of convergence capacity and diversity. This means the self-scheduling controller designed based on the FOPID controller shows better performance at two selected flight conditions, as illustrated in Figure 9, if compared with the PID-based responses shown in Figure 8. It is important to note that the responses of two controllers are obtained via the proposed auto-

decision maker selection method and the two best values are obtained for the objective functions, presented in Table 1.

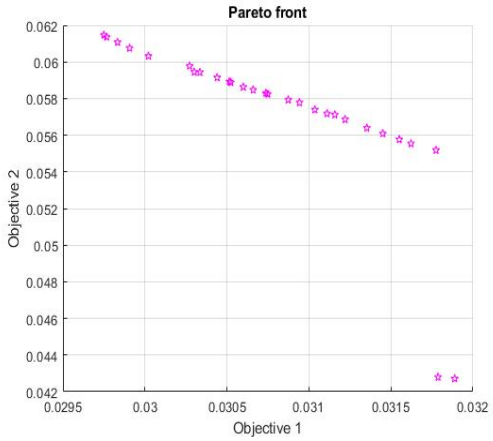


Figure 6. Pareto-font of NSGA-II -PID: Dominance approach

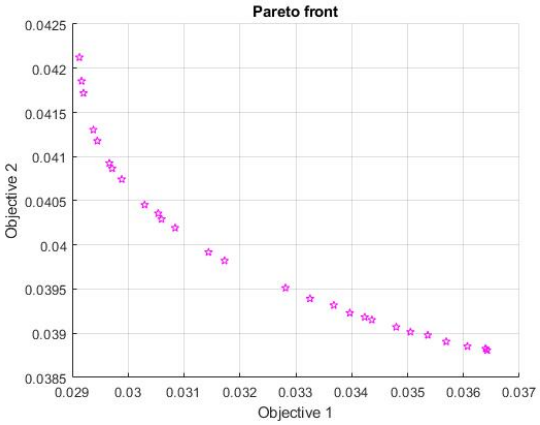


Figure 7. Pareto-font of NSGA-II -FOPID: Dominance approach

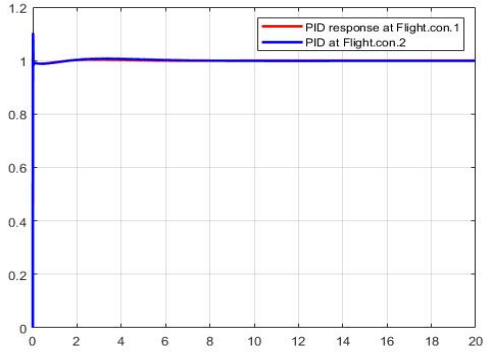


Figure 8. Response of NSGA-II -PID

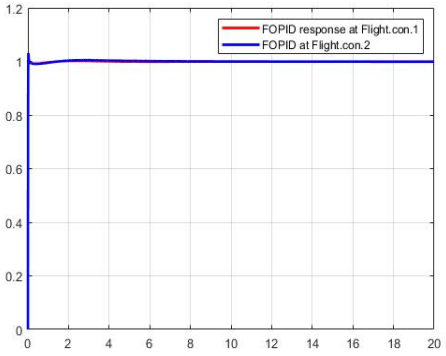


Figure 9. Response of NSGA-II -FOPID

Table 12 Results obtained out of the proposed decision-maker

	IAE1	IAE2
NASGAII-PID	0.0298	0.062
NASGAII-FOPID	0.0296	0.0314

5.2. Self-scheduling controller based on Proposed hybrid method.

The performance of the proposed search approach in obtaining different trade-off solutions for the aircraft with full flight envelope based on PID and FOPID controllers are shown in Figures 10 and 11, respectively. According to the results, the performance of the obtained Pareto optimal front based on the proposed hybrid method is more effective in terms of speed up the PF^A convergence, divergence, and capacity for the two controllers than the classical dominance method. Thus, good responses can be

achieved at each flight envelope, and stronger stability can guarantee fast varying scheduling parameters, as seen by Figures 12 and 13. The results obtained by means of the proposed decision-maker are presented in Table 2.

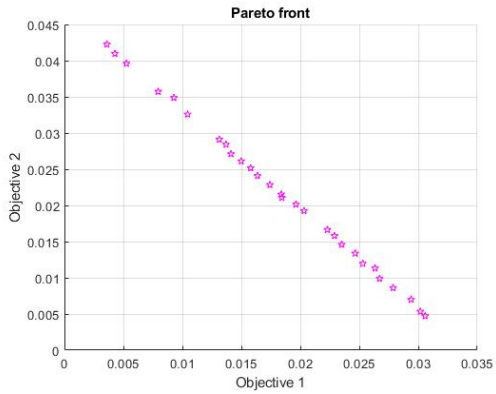


Figure 10. Pareto-font of NSGA-II -PID: Hybrid approach

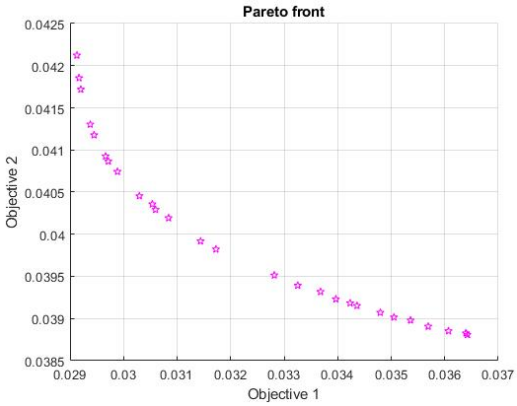


Figure 11. Pareto-font of NSGA-II -FOPID: Hybrid approach

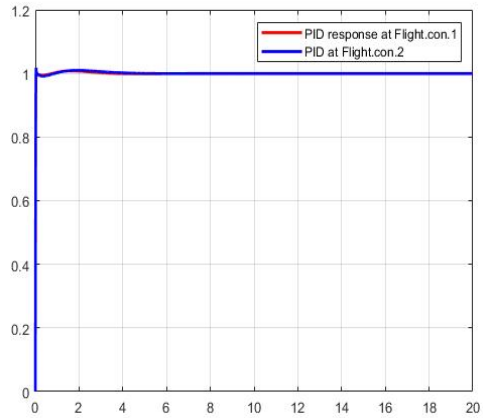


Figure 12. Response of NSGA-II -PID

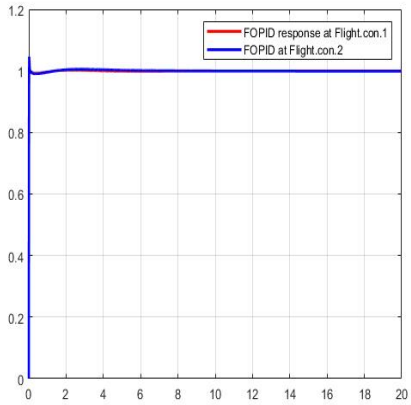


Figure 13. Response of NSGA-II -FOPID

Table 13 Results obtained out of the proposed decision-maker

	IAE1	IAE2
NASGAII-PID	0.0036	0.0047
NASGAII-FOPID	0.0061	0.0039

4. Conclusions

In this paper, a new gain scheduling technique has been studied and applied to the control of Boeing 747 longitudinal motion. The main goal of this work was to overcome the restriction of the classical gain-scheduling technique. The proposed structure of the controller was designed by defining the gain scheduling problem as a multi-objective optimization problem according to the integral of the absolute error (IAE) performance index for selected flight conditions. Nondominated sorting genetic algorithm II (NSGA-II) was then applied to solve the obtained structure and compute the non-dominated solutions based on two search approaches. One of the search approaches was established by a novel search approach mathematical formulating to

improve the quality of the Pareto-front. Finally, a new auto-decision maker was introduced to choose on solution and implement it to the self-scheduling controller according to the current flight condition.

The results showed that the proposed self-scheduling controller, which is designed based on PID and FOPID controllers, can ensure satisfactory and stable performance of not only the selected equilibrium points but also the transition points. However, the self-scheduling controller designed based on the FOPID controller showed better performance than the PID-based controller in particular for flight condition 2. For example, IAE value for FOPID was calculated as 0.0314 while for classical PID it was 0.062.

In addition, the results proved the effectiveness of the proposed hybrid research approach in terms of providing high performance results for optimal non-dominant solutions in terms of diversity, convergence and capacity compared to the classical dominance-based search approach.

References

- Barker, J. M., Balas, G. J., and Blue, P. A. (1999), 'Gain-Scheduled Linear Fractional Control for Active Flutter Suppression,' Journal of Guidance, Control, and Dynamics, Vol. 22, No. 4, pp. 507–512.
- Carmelo Rosario Vindigni, Calogero Orlando (2020), 'A Gain Scheduling Control of Incompressible Airfoil Flutter Tuned by the Population Decline Swarm Optimizer—PDSO' AIDAA The Italian Assoc. of Aeronautics and Astronautics.
- David S. and Lahcen S. (2011), 'Gain Scheduling with Guardian Maps for Longitudinal Flight Control,' J. Guidance, Cont, & Dyn, ol.34, No.4, pp.1045-59.
- D. J. Leith and W. E. Leithead (2000), "Survey of Gain-Scheduling Analysis and Design," int. J. Control, vol. 73, no. 11, pp.1001- 1025.
- G. J. Balas, Andres Marcos Esteban (2004), 'Aircraft Applications of Fault Detection and Isolation Techniques., PhD Thesis.
- H. Lhachemi, D. Saussi, and G. Zhu (2014), 'A Robust and Self-Scheduled Longitudinal Flight Control System: a Multi-Model and Structured H1,', AIAA Guidance, Navigation, and Control Conference, National Harbor, Maryland, US.
- H. Lhachemi, D. Saussi´e and G. Zhu (2014), 'Performance Enhancement of a Self-Scheduled Longitudinal Flight Control System via Multi-Objective Optimization,', American Control Conference (ACC), USA, pp. 1377- 1383.
- Jeffrey M. Barkerand Gary J. Balas (2000), 'Comparing Linear Parameter-Varying Gain-Scheduled Control Techniques for Active Flutter Suppression,', Journal Of Guidance, Control, And Dynamics, Vol. 23, No. 5, pp. 948-955.
- Jinfu Liu, Yujia Ma, Linhai Zhu, Hui Zhao, Huanpeng Liu and Daren Yu (2020), 'Improved Gain Scheduling Control and Its Application to Aero-Engine LPV Synthesis,' Energies, pp.1-18.
- Jordan H., David G., Alistair J. S. (2020), John T. Economou, 'Hypersurface normalised gain-scheduled controller for a non-linear 6-DOF fast jet,', Aerospace Science and Technology.
- Kalyanmoy D., Amrit P., Sameer A., and T. Meyarivan (2002), ' A Fast and Elitist Multiobjective Genetic Algorithm: NSGA-II', IEEE Tr. Evol. Comp., vol.6, No.2
- Miguel G. V., Jesús Said P., Alejandro R. and Saul E. (2020), "Pareto optimal synthesis of eight-bar mechanism using meta-heuristic multi-objective search approaches: application to bipedal gait generation,", Int. J. of Systems Science.

- M.N. Hammoudi, M.H. Lowenberg (2008), 'Dynamic gain scheduled control of an F16 model,', AIAA Guidance, Navigation and Control Conference and Exhibit, Hawaii, AIAA-2008-6487.
- M.N. Hammoudi, M.H. Lowenberg (2008), 'Achieving desired transient aircraft behavior using gain scheduled control,' Seventh International Conference on Mathematical Problems in Engineering, Aerospace and Sciences.
- Muhammad N. Y. Mansour, Sh.Ab. (2020), "Multi-Objective Optimization Methods as a Decision Making Strategy,", International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)Vol. 9 Issue 03.
- T.S. Richardson, A. Dubs, M.H. Lowenberg, C.D.C. Jones (2005), 'Wind-tunnel testing of a dynamic state-feedback gain scheduled control system', AIAA Guidance, Navigation and Control Conference and Exhibition, San Francisco, Paper no. AIAA-2005-5976.
- W. Yang, M.N.H., G.H., M. Lowenberg, X. Chen (2012), "Two-state dynamic gain scheduling control applied to an F16 aircraft model," International Journal of Non-Linear Mechanics,pp. 1116–1123.
- W. J. Rugh and J. S. Shamma (2000), "Research on Gain Scheduling" Automatica, vol. 36, no. 10, pp. 1401-1425.
- Zhidan L., Linfeng G., Ding F. (2020), 'Aeroengine Gain-Scheduling Control Based on Performance Degradation with Constrained Control Inputs,', Int. Conference on Mechanical and Aerospace Engineering, pp.122-128.

Bir Minibüs Modelinde Aerodinamik Direncin Numerik Olarak İyileştirilmesi

Cihan Bayındırlı[1], Mehmet Çelik[2]
[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Niğde, Türkiye
[2]Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Otomotiv ABD, Karabük, Türkiye
cbayindirli@ohu.edu.tr, mehcelik@karabuk.edu.tr

Özet: Otomotiv endüstrisinin ana çalışma konulardan birisi sürükleme katsayısını azaltmak için araç tasarımı ve aerodinamiğinin iyileştirilmesi olmuştur. Taşıtlara etki eden kuvvet ve momentlerin Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) yöntemiyle tespit edilmesi taşıtın prototipini gerçek boyutlarında üretmeden zamandan ve maliyetten önemli avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada, SolidWorks programında tasarlanan bir karlık modeli bir minibüs modeli üzerine montajı yapılmış ve Ansys CFD yazılımında k-ε türbülans modeli kullanılarak üç boyutlu akış yapısı ve simülasyonu incelenmiştir. Numerik akış analizleri 20 m/s, 25 m/s, 30 m/s ve 35 m/s serbest akış hızlarında dinamik benzerlik şartının sağlanabildiği 2.83×105-6.61×105 Reynolds sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Kinematik benzerlik için blokaj oranı %5.34'dir. Karlık modeli montajı yapılan model aracın aerodinamik direnç katsayısı ortalama 0.352 olarak hesaplanmıştır. Taşıt ön yüzey bölgesinde basınç kaynaklı aerodinamik direnç iyileştirilmiş böylece CD katsayısında %15.19 iyileşme sağlanmıştır. Toplam sürükleme kuvvetinin %88.71'i basınç kaynaklı, %11.29'nin ise sürtünme kaynaklı olduğu belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: CD katsayısı, Hesaplamalı akışkanlar dinamiği, Aerodinamik, Sürükleme kuvveti, k-ε türbülans modeli

1. Giriş

Hava içerisinde hareket eden cisimlerin hava ile etkileşimlerini inceleyen bilim dalı aerodinamik olarak adlandırılır. Motorlu kara taşıtlarının aerodinamik yapıları aracın performansını, yakıt tüketimini, ivmelenme özelliklerini, yol tutuş özelliklerini, çevre kirliliğini, ses gürültüsünü ve konforunu önemli derecede etkilemektedir. Bunların yanında motorun, dişli kutusu ve frenlerin soğutulmasının, iç mekânın ısıtılmasının ve havalandırılmasının aerodinamik yapı ile doğrudan ilişkisi vardır. Bunun için taşıt etrafındaki akışın özellikleri iyi bilinmeli ve buna paralel olarak uygun tasarımlar gerçekleştirilmelidir. Taşıtlara etkiyen direnç kuvvetlerinden en önemlisi özellikle yüksek hızlarda araç performansını ve yakıt tüketimini önemli derecede etkileyen aerodinamik dirençtir. Aerodinamik direnç kuvveti hızın karesi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu yüzden özellikle seyirlerinin büyük bölümünü şehir dışında yüksek hızlarda gerçekleştiren ve yılda çok fazla kilometre yapan vasıtalar için aerodinamik direnç çok önemli bir husus haline gelmektedir. 100 km/h hızda hareket eden bir otomobil gücünün %50-70'ni aerodinamik direnci yenmeye harcamaktadır [1,2]. Taşıtlarda motorca üretilen güç, hava direnci ve sistem içindeki kayıpları dengeler. Düşük hızlarda hava direnci diğer kayıplar yanında oldukça düşük mertebelerdedir. Ancak hız 30-40 km/h değerine ulaşınca hava direnci önem kazanır. Bunun sebebi hava direncinin hızın karesiyle doğru orantılı olarak artmasıdır [3] Lokhande vd. [4] pikap modelin aerodinamik yapısını Fluent® paket programı ile LES ve RNG k-ε türbülans modellerini kullanarak incelemişlerdir. Taşıta gelen akışın durma noktası olarak ön tamponun hemen üst kısmı olduğunu tespit edilmiştir. Krajnovic ve Davidson [5] eğimli arka geometriye sahip basitleştirilmiş taşıt üzerinden akışa hareketli bir zeminin etkisini ele almıştır. Yapılan incelemede hareketli zeminin C_D katsayısını %8

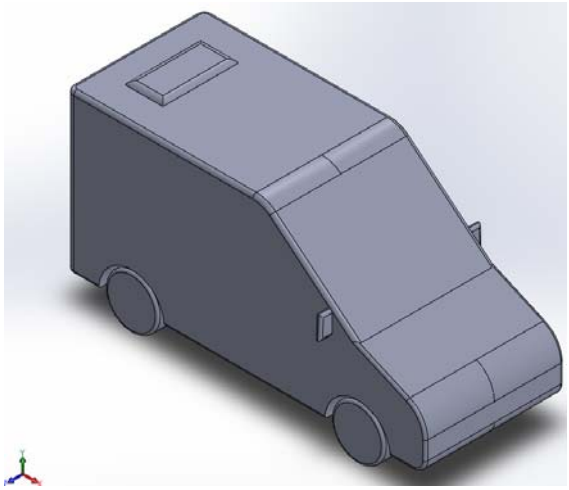
C_L katsayısını %16 azalttığı tespit edilmiştir. Apisakkul ve Kittichaikarn [6] dört değişik yükseklikte konumlandırdıkları arka spoilerin bir yarış arabasının C_D ve C_L katsayılarına etkilerini Fluent® paket programında k-ε türbülans modeli ile hesaplamışlardır. Spoilerin konumlandırıldığı yükseklik arttıkça C_D katsayında iyileşme tespit etmişlerdir. Fares [7] Power FLOW 4.0 programında Lattice Boltzman metoduna göre Ahmed modelini referans alarak yaptığı çalışmada 40 m/s hızda taşıtın arkasındaki yaklaşık 30° kritik açıyı temsilen 25° ve 35° eğim açıları için çözümleme yapmış, aracın C_D ve C_L katsayılarını karşılaştırmıştır. Durgun olmayan (unsteady) akışta farklı girdap ve ayrılma davranışları analiz sonuçlarının deneysel verilerle tutarlı olduğunu ifade etmiştir. Desai vd. [8] tarafından yapılan sayısal çalışmada aracın çizim datasını Gambit programında oluşturup Fluent® programında çözümleme yapmışlardır. Aracın C_D katsayısını deneysel yöntemle 0.4, sayısal yöntemle 0.55 olarak tespit etmişlerdir. Reynolds sayısına göre sayısal ve deneysel çalışma sonuçlarının çok farklı olduğunu bu farkın iterasyon sayısı ve çizim datasının geometrik benzerliğinin yetersizliğinden kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir. Cheli vd. [9] tarafından yapılan çalışmada ağır vasıtalara değişik zeminlerde ve değişik rüzgar açısında etki eden kuvvet değerlerini araştırmışlardır. Araç uzunluğu arttıkça yanal momentin de arttığını tespit etmişlerdir. Hu ve Wong [10] yaptıkları çalışmada yeni geliştirdikleri arka spoilerin sedan otomobilin C_D ve C_L katsayılarına etkilerini Fluent® paket programında k-ε türbülans modeli ile hesaplamışlardır. Geliştirdikleri spoilerin C_D katsayını %1.7 C_L katsayısını %4 iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Marinos ve SpyrosG [11] çalışmalarında pasif vorteks üreteci kullanarak akış kopması durumunu deneysel ve numerik olarak incelemişlerdir. Airfoil profilinde bir geometri tasarlayarak $87x10^4$ Reynolds sayısında akış kopması 5° geciktirilmiştir. Shim vd. [12] Navier- Stokes denklemlerinde faydalanarak kızak şeklinde bir ön tampon ve arka tampon tasarımı yaparak sürükleme kuvvetini azaltmayı başarmışlardır. Refereans modele göre yaptıkları tampon tasarımı ile %3.8'e kadar sürükleme kuvvetinde iyileşme sağlamışlardır. [13] 1/8 ölçekli bir çekici römork modelinde pasif akış kontrol elemanı olarak spoiler tasarımı ile aerodinamik direnç katsayısına etkisini CFD yöntemi ve rüzgar tüneli deneylerinde hesaplamışlardır. Değişik spoiler modelleri ile 5.5×10^5 Reynolds sayısında %19'a kadar aerodinamik direnç katsayısında iyileşme elde etmişlerdir. Aktaf vd. [14] CFD yöntemi kullanarak bir model araca eliptik, dikdörtgensel ve üçgensel kanatçık ekleyerek aerodinamik bakımdan iyileşme elde etmiştir. Eliptik tasarımda %11.1, dikdörtgen kanatçıkta %6.37 ve üçgensek kanatçık tasarımında %6.87 aerodinamik direnç katsayısında iyileşme sağlamışlardır.

Bu çalışmanın amacı bir minibüs modelinin akışa dik ön yüzey bölgesinde basınç kaynaklı sürükleme kuvvetini azaltmak ve bu yönteminin aerodinamik dirence etkisini numerik olarak belirlemektir. Elde edilen aerodinamik iyileşmenin oranı bu çalışmanın özgün kısmını oluşturmaktadır.

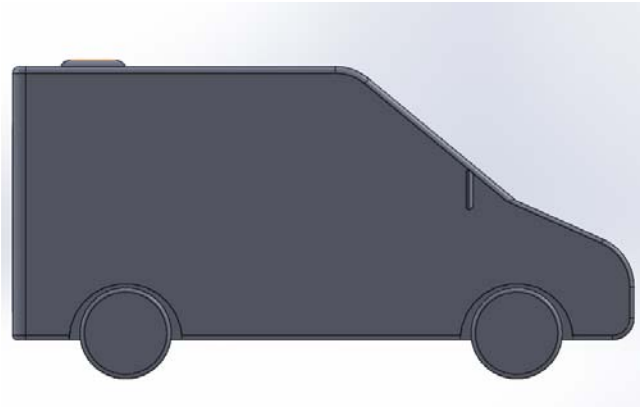
2. Materyal ve Metot

Bu çalışma Bayındırlı ve Çelik (2018)'in çalışmalarında aerodinamik özelliklerini belirledikleri model minibüsün aerodinamik bakımdan iyileştirilmesini içermektedir. Akış analizleri Fluent® programında gerçekleştirilmiştir. Model minibüs boyutları 580*580*1000 mm olan deney alanı içerisinde zemine konumlandırılmıştır. Bu çalışmada yakınsama kriterleri süreklilik, x-hızı, y-hızı ve z-hızı için 1.0×103 olarak alınmıştır. Türbülans şiddeti ise %1-5 aralığında seçilmiştir. Minibüsün ön yüzey alanı 0.01796 m2 olarak hesaplanmıştır. Çözümlemeler k-ε RNG türbülans modeli standart duvar fonksiyonları kullanılarak standart initialization olarak gerçekleştirilmiştir.

Çözümlemelerde iş istasyonu (Work Station) bilgisayar kullanılmıştır. Aerodinamik testler Şekil 1 - 2'de görülmekte olan 1/15 ölçekli test modeli üzerinde gerçekleştirilmiştir. Minibüs modeli SolidWorks® programında çizilmiştir. Yüksekliği 15.18 cm, genişliği 11.83 cm ve boyu 29.50 cm ölçülerindedir.

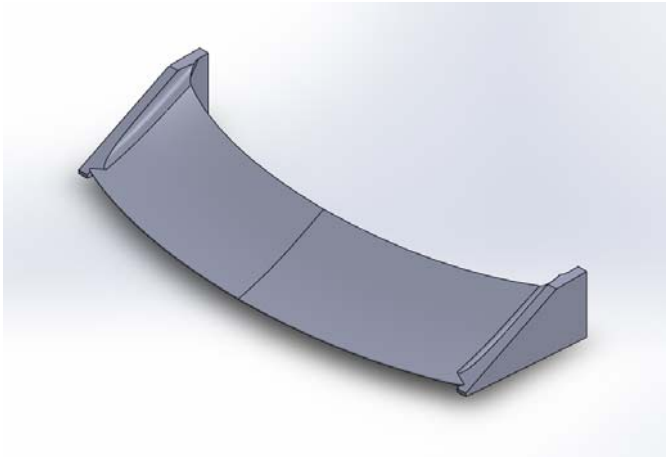


Şekil 1. 1/15 Ölçekli Model Minibüsün SolidWorks® Çizimi (İzometrik Görünüş)[14]



Şekil 2. 1/15 Ölçekli Model Minibüsün SolidWorks® Çizimi (Yan Görünüş)[14]

İlgili çalışmada taşıt ön yüzey bölgesinde ön tampon üzerinde durma basıncının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu bölgede akış kontrolü sağlamak ve basınç kaynaklı aerodinamik direnci azaltmak için bir SolidWorks programında alt tampon tasarlanmış ve araca montajı gerçekleştirilmiştir. Alt tampon ve araca montaj hali Şekil 3-4'te verilmiştir.



Şekil 3. Alt tampon tasarımı (İzometrik Görünüş)



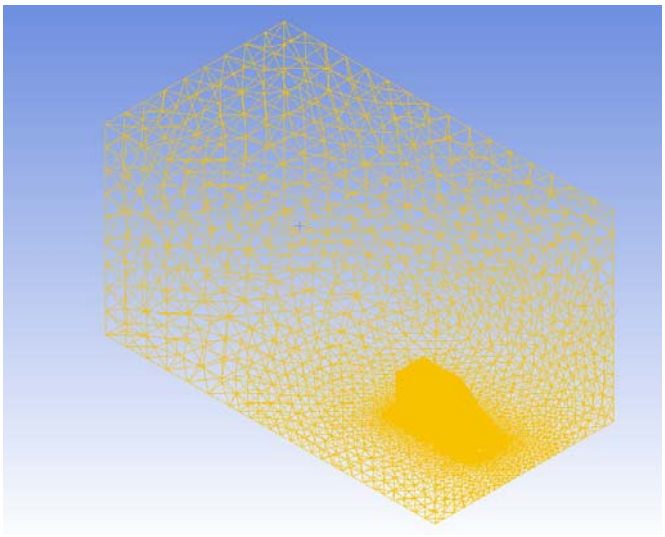
Şekil 4. Alt tamponun araç üzerine montajı ve Model 1 aracı (İzometrik Görünüş)

2.1. Benzerlik Şartları

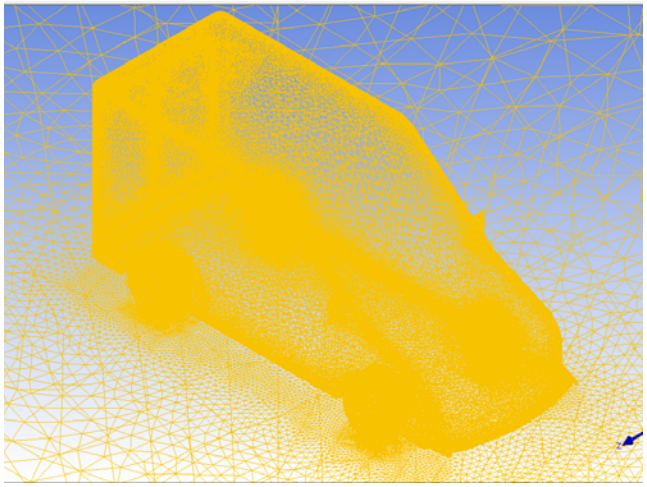
Aerodinamik ile ilgili çalışmalarda prototip ve model arasında üç farklı benzerlik şartının sağlanması gerekir. Bu üç şart geometrik, kinematik ve dinamik benzerlik şartlarıdır. Bu çalışmada geometrik benzerlik şartını sağlamak için lisanlı model minibüs kullanışmış olup minibüse ait ölçüler kumpas ile ölçülerek çizim datası oluşturulmuştur. Gerçek taşıta göre yüzey pürüzlülüğü, çok küçük parçalar ve hava akış kanallarından dolayı meydana gelebilecek hatalar ihmal edilmiştir. Kinematik benzerlik şartında ise blokaj oranına bakılmaktadır. Blokaj oranı taşıt ön yüzey alanının test bölgesi yüzey alanına oranı olarak ifade edilir. Bu çalışmada kullanılan model aracın ön yüzey alanı 0.01796 m^2, test bölgesi ön yüzey alanı 0.3364 m^2 olup blokaj oranı ise %5.34'dür. Blokaj oranının %7.5 den daha düşük olmasını önerilmektedir (Çengel ve Cimbala, 2008). Gerek 1/1 ölçekli olmayan rüzgar tüneli çalışmalarında gerekse de CFD çalışmalarında dinamik benzerlik şartının sağlanması imkansız olduğundan bu şartın sağlanmasında ise Reynolds sayısı bağımsızlığı kullanılır. Bu çalışmada da dinamik benzerlik şartının sağlanmasında Reynolds sayısı bağımsızlığı kullanılmıştır.

2.2. Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) Yöntemi

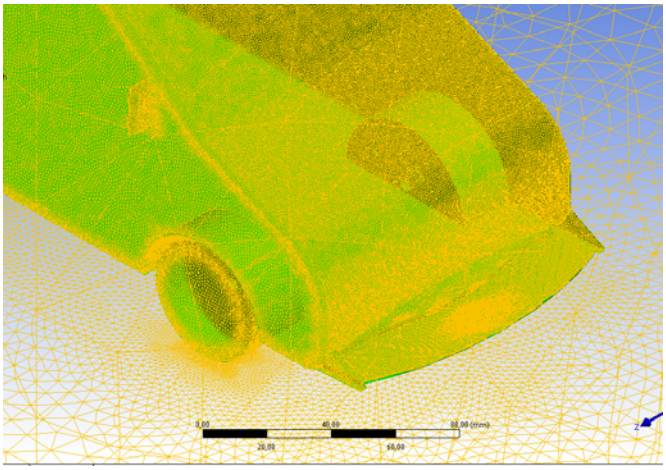
Şekil 5a-c'de model minibüs üzerinde oluşturulan mesh (ağ) yapısı görülmektedir. Model minibüs üzerinde 3301189 üçgensel ağ yapısı oluşturulmuş olup ortalama ağ kalitesi 0.68'tir.



Şekil 5a. Model Minibüs Üzerindeki Ağ Dağılımı



Şekil 5b. Model Minibüs Üzerindeki Ağ Dağılımı



Şekil 5c. Model Minibüs Üzerindeki Ağ Dağılımı

Model minibüse etki eden sürükleme kuvveti 1000 iterasyon sonucu elde edilmiştir ve C_D katsayısı tespit edilmiştir. Aerodinamik direnç katsayısı C_D Eş. 1'de verilmiş olup sürüklenme kuvveti F_D, yoğunluk ρ, serbest akış hızı V ve ön bakış alanı $A_{ön}$ parametrelerinin fonksiyonudur.

$$C_D = \frac{F_D}{\frac{1}{2}\rho V^2 A_{ön}} \quad (1)$$

Genel Denklemler

Fluent® programı sonlu hacimler metodunu kullanarak süreklilik, momentum, enerji, türbülans için genel integral denklemlerini çözmektedir. Sonlu hacimlerin hesaplamalı akışanlar dinamiği (HAD) ile çözümlenmesinde süreklilik ve momentum denklemleri kullanılır. Uygulamada bu denklemleri analitik olarak çözmek zordur. Bu yüzden bu denklemler paket programlar kullanılarak numerik olarak çözümlenir.

Süreklilik denklemi

Süreklilik denklemi Eş.2' deki gibi, bir akış içerisinde yer alan kontrol hacmindeki kütle dengesi olarak ifade edilir.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

Momentum denklemi

Newton'un ikinci kanununa göre bir akışkan parçasının momentumunun değişim hızı bu akışkan parçasına etki eden kuvvetlerin toplamına eşittir. Bir akışkan parçasının birim hacminin x, y ve z yönlerindeki momentum artış hızı Eş.3, Eş. 4 ve Eş. 5'de sırasıyla $\rho \frac{Du}{Dt}$, $\rho \frac{Dv}{Dt}$ ve $\rho \frac{Dw}{Dt}$ terimleri ile ifade edilir [17].

Momentum denkleminin x-bileşeni;

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \frac{\partial (-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + S_{M_x} \quad (3)$$

Momentum denkleminin y-bileşeni;

$$\rho\frac{Dv}{Dt}=\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x}+\frac{\partial(-p+\tau_{yy})}{\partial y}+\frac{\partial\tau_{zy}}{\partial z}+S_{My} \quad (4)$$

Momentum denkleminin z-bileşeni;

$$\rho\frac{Dw}{Dt}=\frac{\partial\tau_{xz}}{\partial x}+\frac{\partial\tau_{yz}}{\partial y}+\frac{\partial(-p+\tau_{zz})}{\partial z}+S_{M_z} \quad (5)$$

Navier – Stokes denklemleri

Navier – Stokes ve süreklilik denklemleri diferansiyel hareket denklemleri olarak da ifade edilir. Bu denklemleri çözümlenmesinde bazı kabuller alınarak basınç ve hızın üç bileşeni (x,y,z) hesaplanır [17]. Navier–Stokes denklemlerinin sonlu hacimler metodunun geliştirilmesi için en kullanışlı hali Eş.6, Eş. 7 ve Eş. 8'de verilmiştir.

$$\rho\frac{Du}{Dt}=-\frac{\partial p}{\partial x}+div\,(\mu\,grad\;u)+S_{M_x} \quad (6)$$

$$\rho\frac{Dv}{Dt}=-\frac{\partial p}{\partial y}+div\,(\mu\,grad\;v)+S_{My} \quad (7)$$

$$\rho\frac{Dw}{Dt}=-\frac{\partial p}{\partial z}+div\,(\mu\,grad\;w)+S_{Mz} \quad (8)$$

Analiz boyunca çözümlemeye ait yakınsama değerleri takip edilmiştir. Numerik akış analizlerinde tanımlanan sınır şartları ve özellikler Tablo 1-3'de verilmiştir.

Tablo. 1. Numerik akış analizlerinde kullanılan özellikler

Fonksiyon	Özellik
Çözücü	Ayrık
Zaman	Sabit
Hız	Mutlak
Değişim seçeneği	Düğüm-esaslı
Akışkan	Sıkıştırılamaz hava
Basınç–Hız bağlantısı	Basit

Tablo 2. Havanın özellikleri

Özellik	Tanım	Değer
ρ	Yoğunluk	1 kg/m^3
μ	Dinamik viskozite	1.560×10^{-5} kg/m.s

Tablo 3. İnterpolasyon seçenekleri

Özellik	Tanım

Basınç	İkinci Derece Ayrıklaştırma (Second-Order)
Momentum	İkinci Derece Ayrıklaştırma (Second-Order)
Türbülans kinetik enerjisi	İkinci Derece Ayrıklaştırma (Second-Order)
Türbülans yayılım oranı	İkinci Derece Ayrıklaştırma (Second-Order)

Aerodinamik direnç katsayısı (C_D) sürükleme kuvveti F_D, yoğunluk ρ , serbest akış hızı V ve taşıt ön bakış alanı $A_{ön}$ parametrelerinin fonksiyonu olup Eşitlik 8'den hesaplanmaktadır.

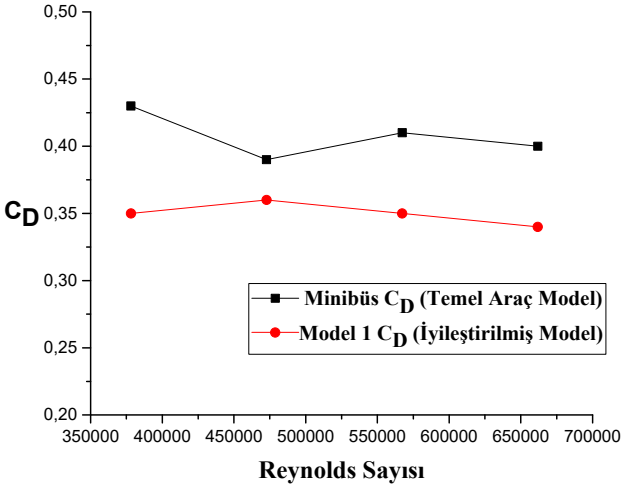
$$C_D = \frac{F_D}{\frac{1}{2}\rho V^2 A_{ön}} \quad (8)$$

3. Bulgular

Tablo 4 ve Şekil 6'da görüleceği üzere 4 farklı serbest akış hızında gerçekleştirilen numerik akış analizi sonuçlarına göre model aracın C_D katsayısı ortalama 0.414 olarak tespit edilmiştir. Model araç üzerinde basınç katsayısının ve aerodinamik direncin yüksek olduğu bölgeler akış görüntülemeleri ile tespit edilmiştir.

Tablo 4. Model araçların aerodinamik direnç katsayısı değerleri

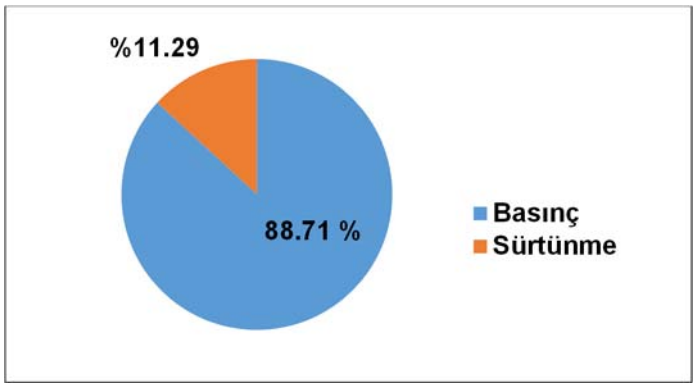
Reynold Sayısı	Hız (m/s)	Minibüs C_D	Model 1 Minibüs C_D	C_D iyileşme (%)
378205	20	0.43	0.35	17.96%
472756	25	0.39	0.36	7.77%
567308	30	0.41	0.35	15.01%
661859	35	0.40	0.34	15.39%
	Ortalama	0.41	0.35	15.19%



Şekil 6. Model araçların aerodinamik direnç katsayısı karşılaştırma grafiği

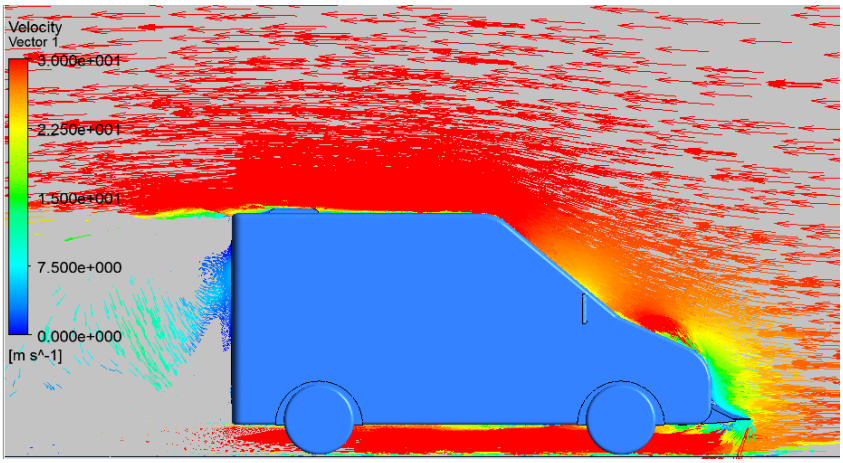
Kara taşıtlarında toplam aerodinamik direncin büyük bölümünün basınç kaynaklı olduğu bilinmektedir. Şekil 7'de görüldüğü üzere model 1 minibüse etki eden toplam

sürükleme kuvvetinin %88.71'u basınç kaynaklı %11.29'u sürtünme kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7. Model 1 minibüs modelinde toplam aerodinamik direnç katsayısının basınç-sürtünme kaynaklı dağılımı

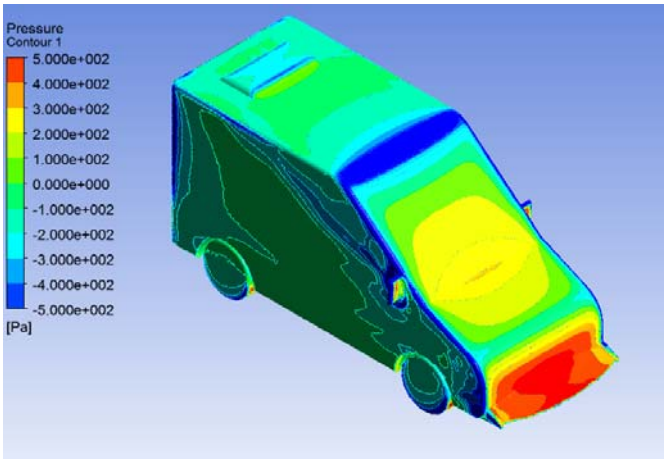
Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) yöntemi ile gelişen bilgisayar ve yazılım teknolojileri sayesinde her geçen gün daha da iyi bir hal almaktadır. Bu yöntemi kullanılarak taşıta etki eden aerodinamik kuvvet ve momentleri taşıtı gerçek boyutlarında üretmeden tespit etmek mümkündür. Ayrıca taşıt etrafındaki havanın hız, basınç dağılımı ile ilgili ayrıntılı bilgi elde edilebilmektedir. HAD yöntemi akış alanındaki algoritmaları çözebilmesi, kısa sürede sonuçlar vermesi ve zaman ve maliyetten tasarruf sağlaması deneysel yöntem veya yol testlerine göre büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu çalışmada da yapılan akış analizleri sonucunda model 1 minibüsü etrafındaki akış yapısı, akış ayrılmaları, taşıt gövdesi üzerindeki basınç dağılımlarını gösteren akış görüntülemeleri Şekil 8-10'da verilmiştir.



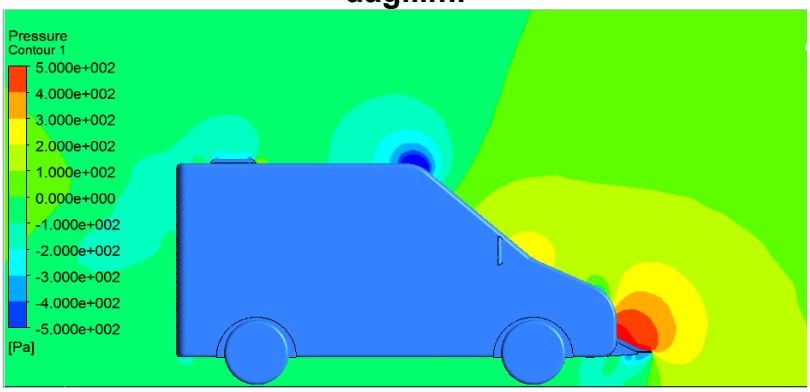
Şekil 8. 30 m/s **serbest akış hızında model 1 minibüsü etrafındaki akış yapısının vektörel görüntüsü**

Akış çizgilerinin birbirleri üzerinde türbülans olmadan sürtünmeyle kayarak hareket ettiği ve üstteki akışın alttaki akıştan daha hızlı olduğu duruma laminer sınır tabaka adı

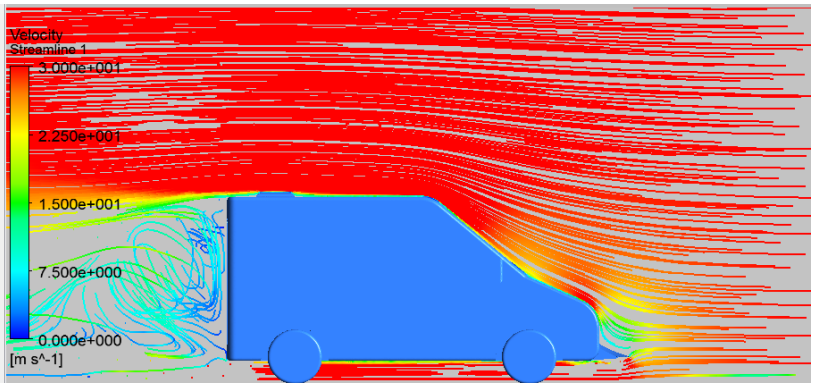
verilir. Taşıtlarda laminer sınır tabaka akış hızı yüzey pürüzlülüğü ve Reynolds sayısı gibi çeşitli faktörlere göre bir süre ani bir değişimle türbülans sınır tabaka halini alır. Bu iki sınır tabakanın birbirinden farklı önemli özellikleri vardır. Laminer sınır tabakanın oluşturduğu sürtünmeye bağlı sürükleme kuvveti daha azdır. Türbülanslı sınır tabaka ise daha fazla yüzey boyunca hareket etme eğilimindedir. Bu nedenle akışın ayrılması daha geç olur ve buna bağlı olarak sürükleme direnç kuvveti daha az oluşur.



Şekil 9a. 30 m/s **serbest akış hızında model 1 minibüsü üzerindeki basınç dağılımı**



Şekil 9b. 30 m/s **serbest akış hızında model 1 minibüsü üzerindeki basınç dağılımı**



Şekil 10. 30 m/s **serbest akış hızında model 1 minibüsü etrafındaki akış yapısının streamline olarak görüntüsü**

Akım çizgileri, test alanı boyunca serbest akış hareketinin anlık olarak yönlerini göstermesi bakımından oldukça kullanışlıdır. Akışkanın taşıt gövdesi yüzeyinden ayrılması akım çizgileri deseni yardımıyla kolaylıkla saptanabilir. Akım çizgilerinin birbirlerine olan yakınlığı bölgesel hızlar hakkında bilgi verir. Akım çizgilerinin birleştiği yerlerde, artan hız boyunca hava tabakası kalınlaşacaktır. Bu sayede bir araç etrafındaki akımı gözlemleyerek araç etrafındaki hız ve basınç değerlerini kararlaştırmak mümkün olmaktadır.

Model 1 minibüsü etrafındaki akış görüntülemelerinde taşıtın ön tampon üzerindeki akışın taşıtın kaput bölgesine aktarıldığı görülmektedir. Böylece ön tampon üzerindeki durma basıncının ve basınç kaynaklı aerodinamik direnç alanı azaltılmıştır. Gerçekleştirilen bu akış kontrol yöntemi ile basınç kaynaklı direnç azaltılmış ve bu durum toplam sürükleme kuvvetinde yaklaşık %15 azalmaya neden olmuştur. Burada dikkate edilmesi gereken hususlardan birisi HAD çalışmalarında model taşıtın katı modeli üzerinde akış analizlerinin yapılabildiği ancak gerçek taşıt modellerinde ön tamponun ön yüzeyinin tamamen kapalı olmadığıdır. Ön tampon üzerinde motor soğutma sisteminde hava geçirilmesi ve motor soğutma suyunun radyatörde soğutulması gerekmektedir. Bu yüzden tampon üzerinde yer alan ızgaralar akış motorun iç kısmına geçmesini sağlamaktadır. Elde edilen aerodinamik iyileşmenin karşılaştırılmasında bu durum göz önüne alınmalıdır. Ancak bu duruma rağmen bu çalışmada geliştirilen pasif akış kontrol parça ile aerodinamik iyileşmenin sağlanabileceği ve önemli bir potansiyele sahip olduğu çalışmada görülmüştür.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada bir minibüs modeline etki eden sürükleme kuvveti Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) yöntemi ile sayısal iyileştirilmiştir. SolidWorks® programında tasarlanan bir alt tampon minibüs modeline etki montajı yapılmış be basınç kaynaklı aerodinamik direnç azaltılmıştır. Çalışma 3 boyutlu akış yapısında Ansys Fluent® CFD yazılımında k-ε türbülans modeli kullanılarak 4 değişik serbest akış hızında gerçekleştirilmiştir. Akış analizleri sonucunda model 1 minibüsün aerodinamik direnç katsayısı ortalama 0.35 olarak tespit edilmiştir. Temel araç modeline göre aerodinamik direnç katsayısında ortalama %15.19 azalma sağlanmıştır Toplam sürükleme kuvvetinin %87.71'i basınç kaynaklı, %11.29'unun ise sürtünme kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Model minibüs geometrisi üzerindeki akış ayrılmaları, basınç dağılımları ve basınç kaynaklı direncin yüksek olduğu bölgeler taşıt etrafındaki akış yapısının 3 boyutlu akış görüntülemeleri ve akış animasyonları ile tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Wood, R.M. and Bauer, S.X.S., Simple and low cost aerodynamic drag reduction devices for tractor-trailer Trucks. SAE Technical Paper, 01–3377, 1-18, 2003.
- Modi, V.J., Hill, S.St. and Yokomimizo, T. (1995). Drag reduction of trucks through boundary-layer control. Journal of Wind Engineering And Industrial Aerodynamics 54/55, 583-594.
- Demircioğlu, T.K. (2007). Bir araç modelinin Aerodinamik Analizi ve Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Simülasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 54-98.

- Lokhande, B., Sovani, S., and Khalighi, B. (2003). Transient simulation of the flow field around a generic pickup truck. SAE Technical Paper Series, 01-1313, 1- 19.
- Krajnovic, S., and Davidson, L. (2005). Influence of flor motions in wind tunnels on the aerodynamicsof road vehicles. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 93, 677-696.
- Apisakkul, K.T., and Kittichaikarn, C. (2005). Numerical analysis of flow over car spoiler. Paper presented The Ninth Annual National Symposium on Computational Science and Engineering Papers ANSCSE-9, Bangkok, Thailand.
- Fares, E. (2006). Unsteady flow simulation of the Ahmed reference body using a lattice Boltzmann approach. Computers & Fluids,35,8-9.
- Desai M., Channiwala S. A., Nagarsheth, H. J. (2008). Experimental and Computational Aerodynamic Investigations of a Car. WSEAS Transactions on Fluid Mechanics Issue 4, Volume 3, 359-366.
- Cheli, F., Ripamonti, E., Sabbioni, E., and Tomasini, G. (2011). Wind Tunnel Tests on Heavy Road Vehicles: Cross Wind Induced Loads. Journal of Wind Engineering And Industrial Aerodynamics, 99, 1011-1024.
- Hu, Xu-xia., and Wong, E.T.T. (2011). A Numerical Study On Rear-spoiler Of Passenger Vehicle. World Academy of Science, Engineering and Technology, 57, 636-641.
- Marinos, M., SpyrosG, V., Experimental investigation of the flow past passive vortex generators on an airfoil experiencing three-dimensional separation, J. Wind Eng.Ind.Aerodyn.142, 130–148, 2015.
- Hyeon-Seok Shim, Young-Nam Lee, Kwang-Yong Kim., Optimization of bobsleigh bumper shape to reduce aerodynamic drag, Journal of Wind Engineering & Industrial Aerodynamics 164 (2017) 108–118, 2017.
- Jeong Jae Kim , Sangseung Lee , Myeongkyun Kim , Donghyun You, , Sang Joon Lee., Salient drag reduction of a heavy vehicle using modified cab-roof fairings. Journal of Wind Engineering & Industrial Aerodynamics 164, 138–151, 2017.
- Altaf, A. , Omar Ashraf A., Asrar W., Passive drag reduction of square back road vehicles. J. Wind Eng. Ind. Aerodyn. 134, 30–43, 2014.
- Bayındırlı, C., ve Çelik, M., 2018. Bir Minübüs Modeli Etrafındaki Akış Yapısının CFD Yöntemi İle İncelenmesi, IV International Academic Resarch Congress, 30 October- 3 November, Alanya, Turkey.
- Çengel, Y.A., and Cimbala, J.M.(2008). Akışkanlar Mekaniği Temelleri ve Uygulamaları (çev. Engin. T, Öz. H.R, Küçük. H, ve Çeşmeci. Ş.) Güven Bilimsel Yayınları, 562-599.
- İnce, İ.T. (2010). Aerodynamic Analysis of GTD Model Administrative Service Vehicle. PhD Thesis, Gazi Universty Institute of Science, Ankara, 30-66.

Semboller ve Kisaltmalar

A	Araç ön yüzeyi izdüşümü alanı,m2
CD	Sürükleme kuvvet katsayısı
FD	Sürükleme kuvveti, N
U∞	Serbest akış hızı, m/s
Re	Reynolds sayısı

v Kinematik viskozite, m2/s
ρ Yoğunluk, kg/m3
CFD Computitional Fluid Dynamic
HAD Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği

Cam küre ile dövülen AA7075 alaşımının mekanik ve yüzey özelliklerinin incelenmesi

Okan Yetik[1,2], Yasemin Yıldıran Avcu[1], Mert Guney[3], Egemen Avcu[4]
[1]Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği
[2] Paul Scherrer Institut, Nükleer Enerji ve Güvenlik (NES), Nükleer Malzeme Laboratuvarı (LNM)
[3]Nazarbayev Üniversitesi, Mühendislik ve Dijital Bilimler Okulu, İnşaat ve Çevre Mühendisliği
[4]Kocaeli Üniversitesi, Ford Otosan İhsaniye Otomotiv Meslek Yüksek Okulu, Makine ve Metal Teknolojileri
avcuegemen@gmail.com

Özet: Bu çalışmada, endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan AA7075-T6 alüminyum alaşımının cam küre ile dövülmesi sonucu mekanik ve yüzey özelliklerinin bilya boyutu ve püskürtme basıncına bağlı olarak değişimi incelenmiştir. AA7075-T6 malzeme 70-110 µm (G10) ve 300-400 µm (G35) çaplarında iki farklı boyutta cam küre ve iki farklı dövme basıncı (2 ve 7 bar) kullanılarak dövülmüştür. Bilyalı dövme işlemleri sonrası kütle kaybı, kesit sertliği ve yüzey morfolojisi incelenmiştir. İncelemeler sonucunda düşük basınçta (2 bar) her iki cam küre boyutu için oldukça sınırlı kütle artışı 2 mg, yüksek basınçta (7 bar) ise kütle kaybı 9 mg (G10) ve 32 mg (G35) gerçekleşmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün düşük basınçta 6 kata, yüksek basınçta ise 26 kata kadar arttığı tespit edilmiştir. Derinliğe bağlı kesit sertliğinin düşük basınçta her iki cam küre boyutunda belirgin olarak değişmediği; yüksek basınçta ise G10 için %8-10, G35 için ise %10-15 arası sertlik artışı gerçekleştiği belirlenmiştir. Etkin sertlik derinliğinin G10 için 500 µm, G35 içinse 300 µm derinliğe kadar olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, bilyalı dövme işlem parametrelerinin AA7075 alaşımının yüzey pürüzlülüğü, kesit sertliği ve kütle kaybına etkileri anlaşılmış ve AA7075 alaşımının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için işlem parametrelerinin optimizasyonu ortaya koymuştur.
Anahtar Kelimeler: Bilyalı dövme, cam küre, kesit sertliği, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü

Investigation of mechanical and surface properties of AA7075 alloy shot peened with glass beads

Abstract: The present study investigated changes in the properties of AA7075-T6, an aluminum alloy frequently used in industrial applications, following shot peening with glass beads under various shot sizes and pressures (diameters of 70-110 µm (G10) and 300-400 µm (G35), peening pressures of 2 bar and 7 bar). Changes in material mass, section hardness, and surface morphology have been investigated. The mass increase was insignificant 2 mg at low pressures whereas significant mass loss occurred at high pressures 9 mg for G10 and 32 mg for G35. Surface roughness increased up to 6 times at 2 bar and up to 26 times at 7 bar. At 2 bar, section hardness was not affected whereas at high pressure, it increased 8-10% for G10 and 10-15% for G35, Effective hardness depth was up to 500 µm for G10 and 300 µm for G35. The present study adds to the understanding of how shot peening process could be optimized in line with mechanical needs based on the effect of shot peening test parameters on surface roughness, section hardness, and mass loss.
Keywords: Glass beads, section hardness, shot peening, surface morphology, surface roughness.

1. Giriş

Alüminyum alaşımları sahip oldukları yüksek spesifik mukavemet, iyi korozyon dayanımı ve kolay şekillendirilebilirlikleri ile dikkat çekmektedir (González ve ark., 2017, Kaufman, 2008). Önemli bir alüminyum alaşımı serisi olan AA7075 özellikle yaşlandırma ısıl işlemi ile (AA7075-T6) diğer alüminyum alaşımlara kıyasla yüksek mekanik özelliklere sahip olmaktadır (Huo ve ark., 2014). Bu üstün özellikleri nedeniyle AA7075-T6 havacılık ve otomotiv sektörü başta olmak üzere birçok sektörde (özellikle yorulma yükü altında çalışan parçalarda) yaygın olarak tercih edilir (Ashjari ve Jodeiri Feizi, 2018). AA7075-T6 alaşımının servis ömrünün arttırılmasında yüzey özelliklerinin geliştirilmesinin gerekliliği açıktır. Bilyalı dövme, ultrasonik dövme ve lazer dövme gibi mekanik yüzey işlemleri AA7075-T6 alaşımının yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan endüstriyel uygulamalardır (Kaufman, 2008, Kumar ve ark., 2019, Gao, 2011).

Bilyalı dövme, uygulandığı malzemelerin sertlik ve yorulma dayanımı gibi mekanik özelliklerini geliştirmeyi amaçlayan bir yüzey işlemidir (González ve ark., 2017). İşlem metalik mühendislik malzemelerinin yüzeylerine yüksek basınçta ve tekrarlı bir şekilde küresel yapıdaki bilyaların çarptırılması prensibine dayanır (Benedetti ve ark., 2015). Bilyaların sahip oldukları kinetik enerjiyi hedef malzeme yüzeyine aktarması sonucu meydana gelen deformasyonlar ve pekleşme, malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirir (Kumar ve ark., 2019). Ayrıca bilyalı dövme işlemi sonrasında malzeme yüzeyinde oluşan kalıntı basma gerilmeleri, malzemenin çatlak oluşumu ve ilerlemesine karşı direncini arttırmaktadır. Yorulma dayanımının istendiği endüstriyel uygulamalarda bu işlem sıklıkla tercih edilmektedir (Kulekci ve Esme, 2014). Ancak bilyalı dövme doğası gereği pek çok parametreye bağlı olarak gerçekleşen karmaşık bir işlemdir. Bilyalı dövmeyi etkileyen başlıca parametreler bilya boyutu ve türü, püskürtme basıncı, nozul çapı, nozul mesafesi ve örtme oranı olarak özetlenebilir (Avcu, 2017, Chadwick ve ark., 2018, Kikuchi ve ark., 2016). Dövme işlemleri için farklı mekanik özelliklere ve morfolojilere sahip paslanmaz çelik, seramik ve cam küreler kullanılabilir (Trško ve ark., 2018, Gao, 2011, Bianchetti ve ark., 2018).

Kullanılan bilya türüne ve boyutuna bağlı olarak bilyalı dövme işlemi farklı malzeme yüzey ve yüzey altı özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olmaktadır. Malzeme yüzey pürüzlülüğünün artışı bilyalı dövme işleminin doğası gereği kaçınılmaz bir sonuçtur. (Carvalho ve Voorwald, 2007). Ancak seramik bilyaların ve cam kürelerin çelik bilyalara kıyasla daha düşük yüzey hasarına neden olduğu, buna bağlı olarak da yüzey pürüzlülüğünde daha düşük artışa neden olduğu literatürde belirtilmiştir (Segurado ve ark., 2018). Öte yandan, genel olarak küçük boyutlu bilyaların daha az yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu vurgulanmıştır (Benedetti ve ark., 2015). Yine bilyalı dövme sonrası kesit sertliğinin değişimde medya türü, boyutu ve dövme şiddetinin önemli etkisinin olduğu literatürde verilmiştir (Trško ve ark., 2018).

Mevcut literatür çalışmalarında sıklıkla çelik bilyaların kullanıldığı, cam bilya ile dövme işleminin ise literatürde çok fazla incelenmediği anlaşılmıştır. Ayrıca gerçekleştirilen çalışmaların büyük kısmında bilyalı dövme işleminin yorulma davranışı üzerine odaklanıldığı görülmüştür. Bu noktada cam küre ile gerçekleştirilen bilyalı dövme işlemleri sonrasında meydana gelen kesit sertliği, yüzey pürüzlülüğü, kütle kaybı ve yüzey morfolojisi değişikliklerinin anlaşılmasının önemli bir araştırma sorusu olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında AA7075-T6 malzemesinin iki farklı boyutta cam

küre ile dövülmesi sonucu malzemede gözlenen kütle değişimi, yüzey pürüzlülüğü, yüzey morfolojisi ve kesit sertliğinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bilyalı dövme işleminin uygulanacağı AA7075 alaşımı T6 ısıl işlem durumunda, 25 mm çaplı çubuk malzeme olarak Teksa Metal firmasından temin edilmiştir. Bu malzemeye ait kimyasal kompozisyon ve mekanik özellikler Tablo 1'de verilmiştir. Malzemeler 10 mm kalınlıkta dilimlenmiş, bilyalı dövme işlemine hazırlık amacıyla alın tornalama ve zımparalama (600 mesh ve 1.000 mesh) işlemlerine tabi tutulmuştur.

Tablo 1. AA7075-T6 alüminyum alaşımına ait kimyasal kompozisyon ve mekanik özellikler

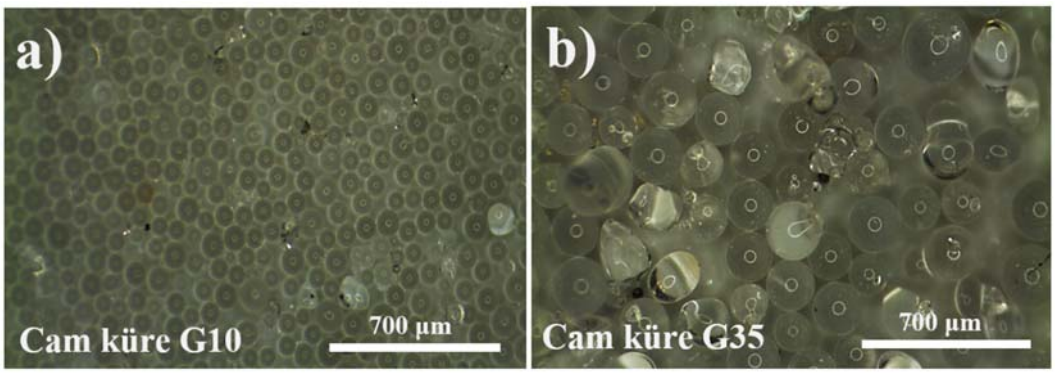
Kimyasal kompozisyon (Kütlece %)										
Elementler	**Al**	**Zn**	**Mg**	**Cu**	**Fe**	**Si**	**Mn**	**Ti**	**Cr**	**Zr**
Minimum	87,1	5,1	2,1	1,2	0	0	0,3	0,2	0,18	0,05
Maksimum	91,4	6,1	2,9	2	0,5	0,4	0,3	0,2	0,28	0,05

Mekanik özellikler				
Sertlik (Vickers)	**Akma dayanımı (MPa)**	**Çekme dayanımı (MPa)**	**Kopmada uzama (%)**	**Elastisite modülü (GPa)**
175-180	500	560	7	71

Bilyalı dövme işlemlerinde, dövme medyası olarak iki farklı boyutta cam küre (G10 (70-110 µm) ve G35 (300-400 µm)) (Şekil 1) kullanılmıştır. Cam küreler Saykar Metalurji firmasından 47 HRC sertlik ve 2,45 kg/cm^3 özgül ağırlık ile temin edilmiştir. Cam kürelerin özgül ağırlığı sıklıkla kullanılan çelik bilyaların (7,90 kg/cm^3) yaklaşık %30'u kadardır. Cam kürelere ait kimyasal kompozisyon Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Cam kürelere ait kimyasal kompozisyon

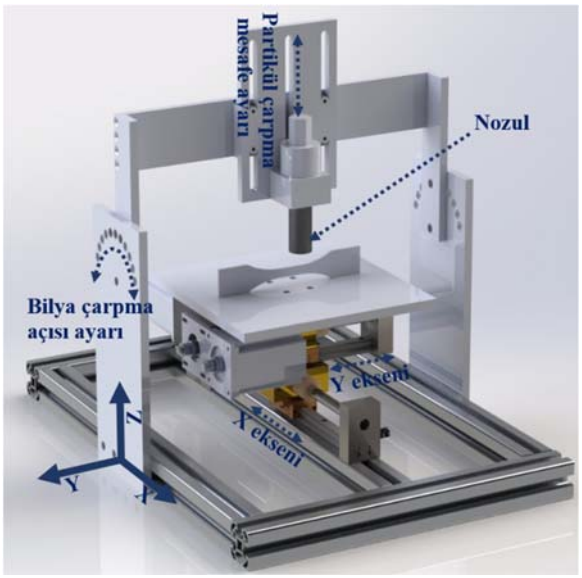
Kimyasal kompozisyon (Kütlece %)								
Elementler	**SiO_2**	**Na_2O**	**K_2O**	**CaO**	**MgO**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**
Minimum	72,2	13,3	0,2	7,2	3,5	0,8	0,08	0,2
Maksimum	73,0	14,3	0,6	9,2	4,0	2,0	0,11	0,3



Şekil 1. Cam kürelerin stereo mikroskop görüntüleri; a) G10 (70-110 µm), b) G35 (300-400 µm)

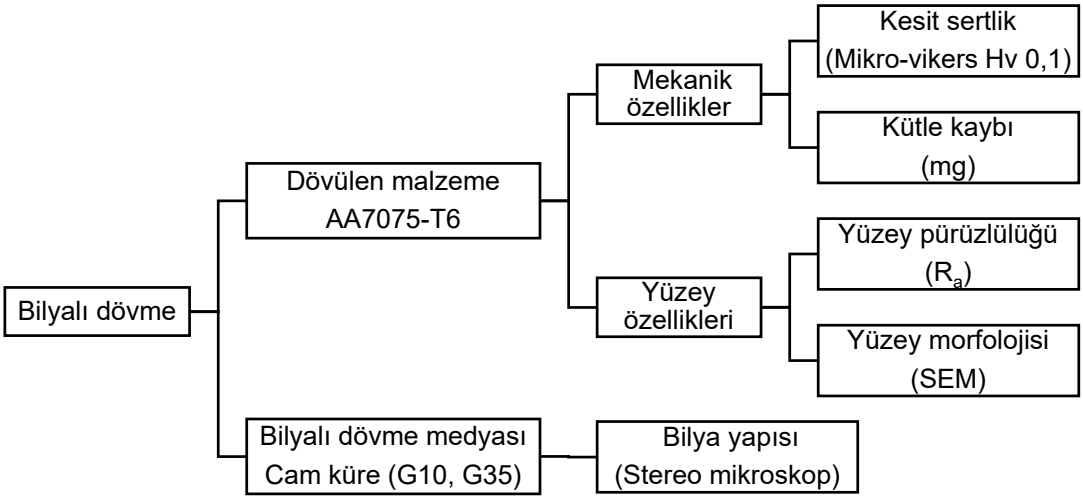
2.2. Metot

Bilyalı dövme işlemleri, G10 ve G35 (Şekil 1) cam küreler ile, iki farklı püskürtme basıncında (2 bar, 7 bar) gerçekleştirilmiştir. Bilya çarpma açısı (90°), bilya püskürtme mesafesi (40 mm) ve dövme süresi (60 sn) sabit tutulmuştur. Deneyler üç tekrarlı olacak şekilde ve toplam 12 numune ile tamamlanmıştır. Bilyalı dövme işlemleri, Kocaeli Üniversitesi, Ford Otosan İhsaniye Otomotiv Meslek Yüksek Okulu, Mekanik Yüzey İşlemleri Laboratuvarı'nda bulunan CNC kontrollü otomatik bilyalı dövme sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Özel olarak tasarlanmış CNC kontrollü bilyalı dövme sistemi şematik gösterimi

Bilyalı dövme işlemleri sonrasında, gerçekleştirilen mekanik ve metalografik incelemeler Şekil 3' te şematik olarak verilmiştir. Kütle kaybı ölçümleri Shimadzu ATX-224 marka hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü incelemeleri Mitutoyo Surftest SJ-301 portatif yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler 4 mm ölçüm uzunluğu kullanılarak üç tekrarlı şekilde gerçekleştirilmiştir.



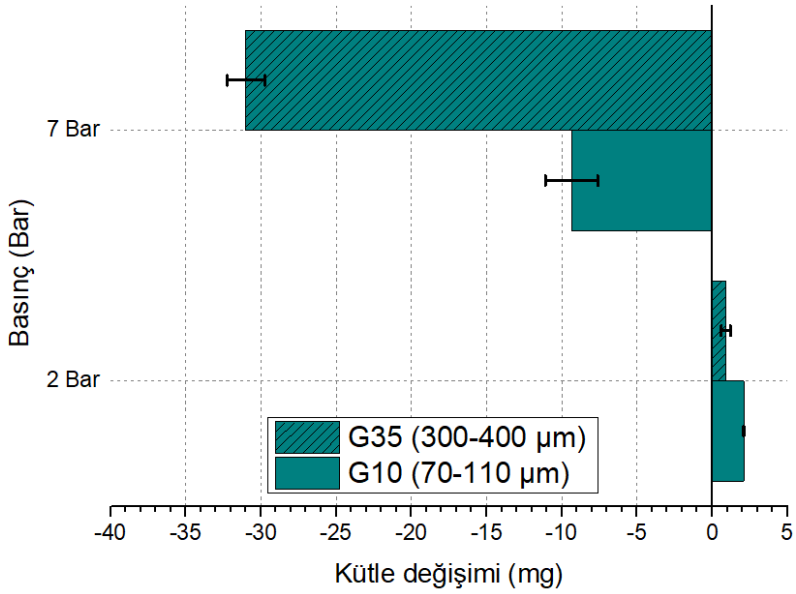
Şekil 3. Bilyalı dövme işlemi sonrası yapılan incelemeler

Numunelerin ilk olarak yüzey morfolojileri incelenmiş daha sonra dövme izi merkezinden kesilerek yüzeyleri kesit sertlik ölçümleri için metalografik olarak hazırlanmıştır. Sertlik ölçümleri numune yüzeyinden merkeze doğru 25 µm derinlikten başlayarak 50 µm adım aralıklarıyla HV0,1 yük 15 sn yük süresi uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı ve morfolojik incelemeler optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir.

3. Bulgular

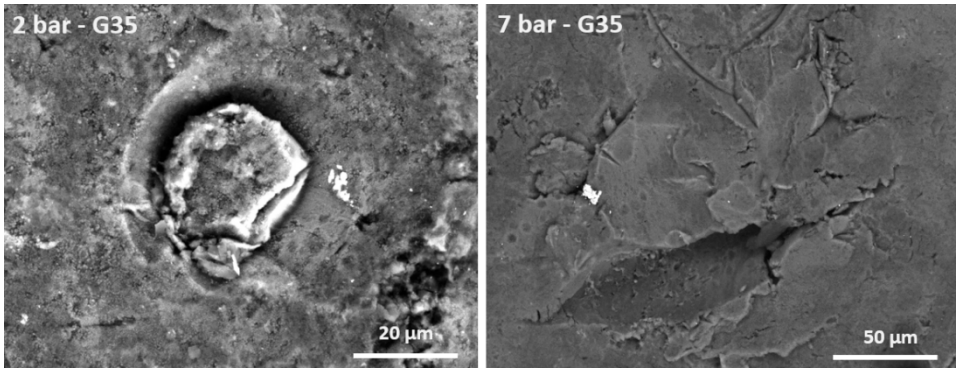
3.1. Kütle kaybının incelenmesi

Düşük basınçta (2 bar) gerçekleştirilen bilyalı dövme işlemlerinde her iki boyuttaki (G10 ve G35) cam kürelerin bir miktar kütle artışına neden olduğu anlaşılmaktadır. Artan püskürtme basıncı (7 bar) ile her iki cam küre boyutunda da bilyalı dövme işleminin aşındırıcı davranış gösterdiği (Şekil 4), özellikle büyük boyutlu (G35) cam kürelerin yüksek basınç değerine göre yüksek kütle kaybına neden oldukları gözlenmiştir.



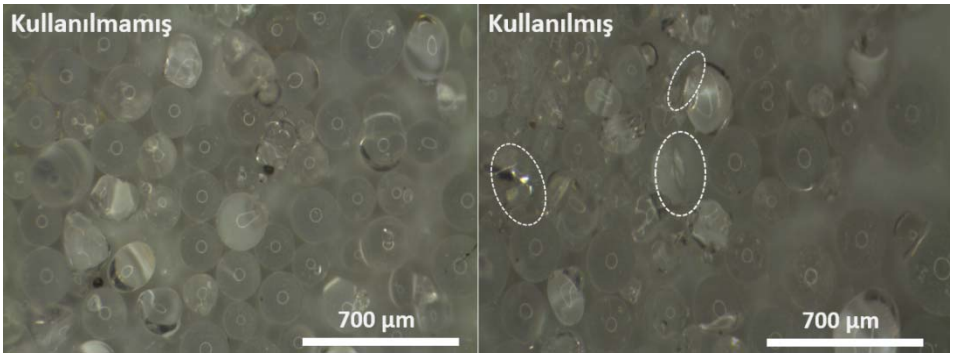
Şekil 4. Farklı dövme parametreleri ile gerçekleştirilen dövme işlemlerinin kütle değişimine etkisi

Düşük basınçta (2 bar) gerçekleştirilen deneylerde gözlemlenen kütle artışının malzeme yüzeyine dövme işlemleri sırasında gömüldüğü tespit edilen cam kürelerin sonucu olduğu düşünülmektedir (Şekil 5-a). Literatürde özellikle 90° çarpma açısı ile gerçekleştirilen bilyalı dövme işlemlerinde cam kürelerin dövme işlemleri sırasında kırılarak malzeme yüzeyine saplanabildikleri belirtilmiştir (Gariépy ve ark., 2013). Öte yandan yüksek püskürtme basınçlarında (7 bar) cam kürelerin yüksek hız ve dolayısıyla yüksek kinetik enerji kazanmaları nedeniyle daha yüksek oranda kırıldığı ve buna bağlı olarak aşındırıcı karakter kazanarak malzeme yüzeyinden kütle kaybına neden oldukları düşünülmektedir. Bu çıkarım dövme işlemleri sonrası gerçekleştirilen yüzey incelemeleri (Şekil 5-b) ve dövme işlemlerinde kullanılan cam kürelerin morfoloji incelemeleri (Şekil 6) ile de uyum göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 5. Bilyalı dövme sonrası yüzey morfolojilerinin incelenmesi a) 2 bar ve b) 7 bar

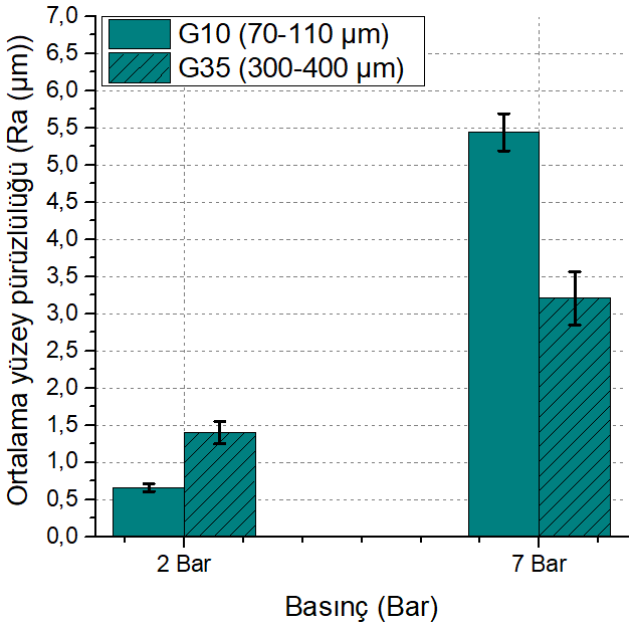


(a) (b)

Şekil 6. Cam kürelerin stereo mikroskop görüntüleri a) kullanılmamış ve b) kullanılmış

3.2. Yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi

2 bar basınçta gerçekleştirilen deneylerde büyük cam kürelerin (G35) küçük cam kürelere (G10) kıyasla daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 7). Bilyalı dövme işleminde bilya türü ve morfolojisine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün cam kürelerde %450, seramik bilyalarda %1.300 (Benedetti ve ark., 2015) ve çelik bilyalarda %2.000-%6.300 (Trško ve ark., 2018) oranında artışa neden olabileceği literatür çalışmalarında belirtilmiştir. Çalışma kapsamında referans numune Ra değeri 0,2 µm olarak belirlenmiştir. Buradan referansla 2 bar basınç ile dövülen malzemelerin pürüzlülük değerlerinde G10 için ~%200, G35 için ~%600, 7 bar ile dövülen malzemelerde ise G10 için ~%2.600, G35 için ise ~%1.500 artış gözlenmiştir. Küçük boyutlu (G10) kürelerin yüksek basınç değerlerinde daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu tespit edilmiştir.

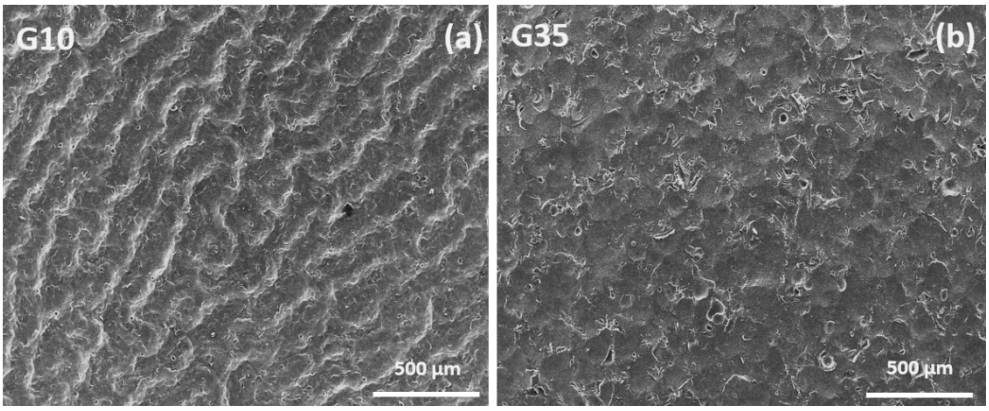


Şekil 7. 2 Bar ve 7 Bar basınç ile gerçekleştirilen dövme işlemleri sonrası yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi

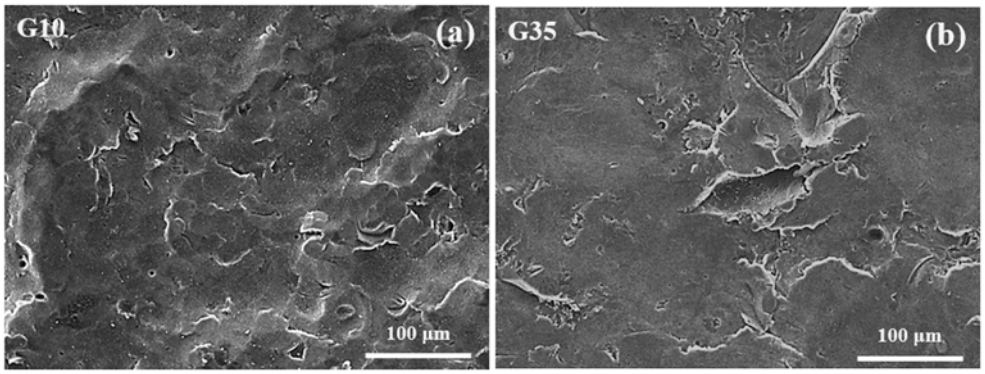
Literatürde yaygın olarak bilya çapındaki artışın tepe-çukur oluşumunu ve buna bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünü attırdığı belirtilmektedir (Trung ve ark., 2016). Bu noktada çalışma kapsamında gözlemlenen, püskürtme basıncının artması ile küçük boyutlu (G10) cam kürelerin daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne neden olmasının literatürdeki genel kanının aksine olduğu görülmektedir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen kütle kaybı, yüzey morfoloji incelemeleri ve dövme sonrası cam küre morfolojileri incelemeleri doğrultusunda, bu durumun yüksek basınç değerlerinde büyük boyutlu medyaların sahip oldukları kinetik enerjileri kırılma enerjisine harcamaları ve kırılma sonucu aşındırıcı karakter göstermeleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Büyük boyutlu (G35) kürelerin yüksek basınçla (7 bar) yapılan deneylerde kırıldığı kütle kaybı incelemelerinde tespit edilmiştir (Şekil 6-b). Bu durumda kırılan G35 kürelerin malzeme yüzeyinde mikro kesme (talaş kaldırma) yaptığı ve küçük boyutlu kürelerde görülmeyen kesme çukurları oluşturduğu (Şekil 7-b) belirlenmiştir. Bilyaların sahip olduğu kinetik enerjinin tamamını hedef malzemeye aktarması için yapısal bütünlüğünü koruması gerektiği açıktır. Buradan yola çıkarak büyük boyutlu (G35) kürelerin kırılarak yüzeyi tam olarak deforme edemediği ve malzeme yüzeyinden kimi zaman talaş kaldırdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca yapılan araştırmalarda, bilya boyutunun artması sonucunda büyük boyutlu bilyaların, küçük boyutlu bilyalarla karşılaştırıldığında hızını ve sahip olduğu kinetik enerjiyi malzemeye yüzeyine çarpana kadar kaybettiği görülmüştür (Kikuchi ve ark., 2016).

Bilyalı dövme işlemi pek çok parametrenin karmaşık ilişkisine bağlı olarak gerçekleşen bir işlemdir. Aynı basınç altında büyük boyutlu bilyaların daha az yüzey pürüzlülüğü oluşturması, büyük boyutlu bilyaların hızlarını kaybetmesi ile açıklanabilir. Dövme sonrası malzeme yüzey morfolojilerinin incelenmesi için gerçekleştirilen SEM incelemelerinde (Şekil 8 ve 9), beyaz kontrastlı parlak bölgeler tepe noktaları ifade ederken koyu kontrastlı alanlar ise çukur bölgeleri göstermektedir. Öte yandan büyük cam kürelerle gerçekleştirilen dövme işlemleri sonrası yüzeyde kırılarak küresel

geometrilerini kaybeden cam kürelerin oluşturduğu kesme izleri dikkat çekmektedir (Şekil 9-b).



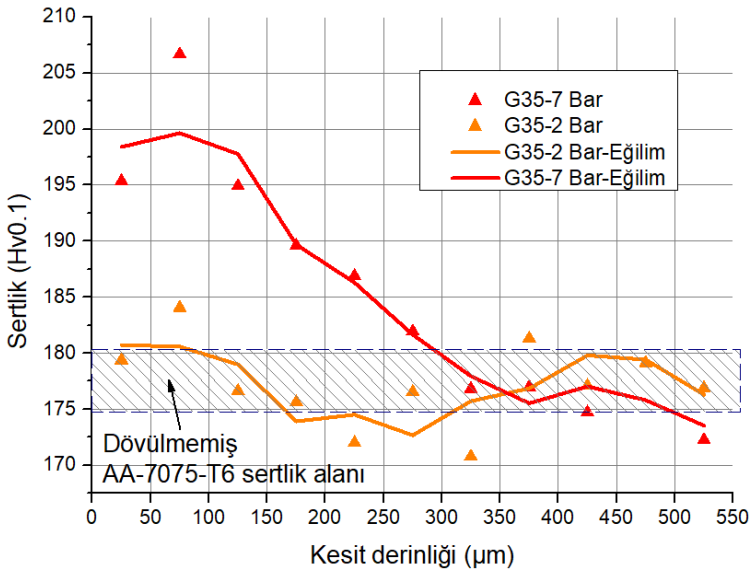
Şekil 8. 7 Bar basınç gerçekleştirilen dövme işlemleri sonrası yüzey morfolojisinin SEM ile incelenmesi (x100, Mod:SE)



Şekil 9. 7 barda bilyalı dövme sonrası malzeme yüzeylerinde görülen deformasyon mekanizmalarının SEM görüntüleri a) G10, b) G35

3.2. Kesit sertliğinin incelenmesi

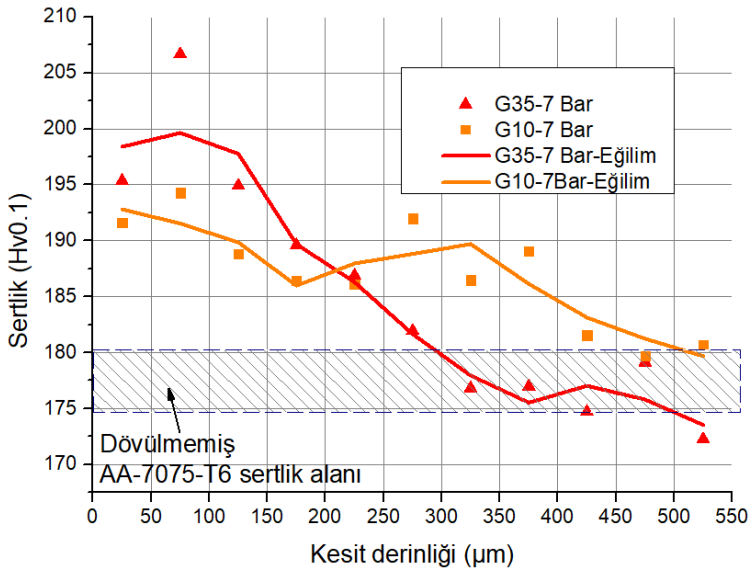
Derinliğe bağlı kesit sertlikleri incelemelerinde, küçük boyutlu (G10) küreler ile düşük basınç altında (2 Bar) gerçekleştirilen deneylerde belirgin bir sertlik artışı gözlenmemiştir. Bu nedenle AA7075 alaşımı yüzey sertliğinin bilyalı dövme işlem parametrelerine dağılımı iki bölümde incelenmiştir. Püskürtme basıncının kesit sertliğine etkisi G35 cam kürelerle 2 bar ve 7 bar basınç altında dövülen malzemelerin kesit sertlikleri üzerinden tartışılmıştır (Şekil 10).



Şekil 10. G35 cam kürelerin farklı basınçlarda gerçekleştirilen bilyalı dövme işlemleri sonrası kesit sertlik değişimi

Bilyalı dövme işleminde, bilya hızının artmasının bilya kinetik enerjisinin arttırarak oluşan deformasyon miktarını arttırdığı ve artan deformasyon miktarına bağlı olarak sertlik artışının meydana geldiği bilinmektedir (Ullah ve ark., 2018). Şekil 10' da yüksek basınç ile gerçekleştirilen dövme işlemlerinde kesit sertliğinin belirgin şekilde artış gösterdiği görülmektedir. Dövülmemiş AA7075-T6 alaşımının sertlik değeri 175-180 Hv0,1 aralığında iken, 7 bar basınçta G35 cam küreler ile dövülmesi sonucunda yaklaşık 300 µm derinliğe kadar kesit sertliğinin arttığı görülmüştür. Malzeme yüzey sertliğinde ise %10-15 oranında sertlik artışı gerçekleşmiştir. 2 bar basınçta gerçekleştirilen dövme işlemleri sonrası ise kesit sertliğinde belirgin bir artışa rastlanmamaktadır. Bununla birlikte yüzeyden yaklaşık 100 µm derinliğe kadar çok az artış olduğu ileri sürülebilir.

Cam küre boyutunun kesit sertlik değerine etkisini incelemek amacı ile 7 bar basınçta G10 ve G35 boyutlu cam küreler ile gerçekleştirilen dövme işlemleri incelenmiştir (Şekil 11). Büyük boyutlu G35 küreler yüzeyden 300 µm derinliğe kadar olan bölgede sertlik artışına neden olmuştur. Fakat G35 kürelerin etkinliği bu derinlikten sonra kaybolmaktadır. G10 cam küreler ise malzeme yüzeyinde G35 cam küreler kadar sertlik artışına neden olmasa da sertlik etki derinliği 500 µm derinliğe kadar görülmektedir. Bu durumun kütle artışı ve yüzey pürüzlülüğü incelemelerinde de ortaya konan büyük boyutlu cam kürelerin yüksek püskürtme basınçlarında kırılması ile açıklanabilir. Gevrek yapıları sonucu G35 cam küreler yüksek basınç değerlerinde sahip oldukları enerjiyi tam olarak malzeme yüzeyine aktaramamış ve bir kısmını kırılma enerjisi olarak harcamıştır. Bu nedenle kesit sertliğindeki artış yüzeyin sadece belirli bölgelerinde kendini göstermiştir.



Şekil 11. G10 ve G35 cam küreler ile 7 bar basınçta gerçekleştirilen bilyalı dövme işlemleri sonrası kesit sertlik değişimi

Bilyalı dövme işleminde çelik bilyaların kullanılması durumunda deney parametrelerine bağlı olarak yaklaşık %25 sertlik artışı elde edilebilmektedir (Guagliano ve ark., 2009, Zupanc ve Grum, 2011). Çelik bilyalar yerine cam küreler kullanılması durumunda cam küreler yüzey ve yüzey altı bölgede sınırlı deformasyon oluşturabilmektedir (Ferreira ve ark., 2020). Cam küreler kullanıldığında ise sertlik artışı daha sınırlı olmakta ve yaklaşık %10 seviyesinde gerçekleşmektedir (Benedetti ve ark., 2015). Benzer şekilde gerçekleştirilen deneylerde de %10-15 arası sertlik değişimi yaşanmıştır. Bununla birlikte sertlik etki derinliğinin bilyalı dövme parametrelerine bağlı olarak cam kürelerle 80 µm (Ferreira ve ark., 2020), seramik bilyalarda 200 µm (Benedetti ve ark., 2015), çelik bilyalarla ise 350 µm (Zupanc ve Grum, 2011) derinliğe değişim gösterdiği literatürde belirtilse de, gerçekleştirilen deneylerde G10 cam kürelerle 7 bar püskürtme basıncında yaklaşık 500 µm sertlik derinliğine ulaşılmıştır. Ayrıca çelik bilyaların kullanımında görülen aşırı yüzey pürüzlülüğü cam kürelerde görülmemiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada tercih edilen mekanik özelliklere sahip ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan AA7075-T6 alaşımı farklı bilyalı dövme parametreleri ile cam küreler kullanılarak dövülmüştür. Düşük basınçta (2 bar) yapılan deneylerde, malzeme yüzeyine saplanan cam küreler ihmal edilebilir oranda kütle artışına neden olmuş, 7 bar ile yapılan deneylerde ise bazı büyük boyutlu cam küreler (G35) kırılarak küresel morfolojilerini kaybetmiş ve keskin köşeli aşındırıcı karakter kazanmaları nedeniyle belirgin kütle kaybına neden oldukları tespit edilmiştir.

2 bar basınçta yapılan deneylerde her iki bilya türünün de sınırlı yüzey pürüzlülüğü oluşturduğu fakat büyük boyutlu kürelerin etkisinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. 7 bar basınçta ise büyük boyutlu küreler daha az yüzey pürüzlülüğü meydana getirdiği belirlenmiştir. Bu durum hem kırılan kürelerin yüzeye deformasyon enerjisini yeteri kadar aktaramaması hem de büyük bilyaların hızlarını daha fazla kaybederek deformasyon oluşturamaması sebebiyle oluştuğu anlaşılmıştır.

Düşük basınçta (2 bar) dövülen malzemelerde kesit sertliğinde belirgin bir artış gözlenmemiştir. Yüksek basınçta (7 bar) yapılan deneylerde kesit sertliğinin belirgin şekilde arttığı ve sertlik artışının yaklaşık 300 µm derinliğe kadar gerçekleştiği görülmüştür. Büyük boyutlu G35 küreler yüzeyden ilk 200 µm kısmında yüksek oranda sertlik artışı oluşturduğu fakat daha derinlerde bu etkinin görülmediği anlaşılmıştır.

Bu çalışma sonucunda malzeme yüzeyinde dövme sonrası pürüzlülük artışına bağlı meydana gelen bozulma belirli bir düzeyde tutularak, yüzeyde kesit sertliğinin makul düzeyde arttırılabileceği görülmüştür. Bilya malzemesinin çelik olduğu dövme uygulamalarında görülen aşırı yüzey pürüzlülüğü cam kürelerle sınırlandırılabilmiştir. Böylelikle cam kürelerin çelik ve seramik bilyalara bir alternatif olabileceği görülmüştür. Çelik, seramik ve cam bilyaların aynı malzeme ve deney şartlarında gözlenerek analiz edilmesi, optimum bilyalı dövme parametrelerinin belirlenmesi gelecek çalışmaların konusu olabilir. Ayrıca malzemede yaşanan yüzey pürüzlülüğü, kesit sertliği ve kütle kaybının deney parametrelerinden etkilenme düzeyi belirlenerek, bilyalı dövme işlemi mekanik ihtiyaçlar doğrultusunda optimize edilebilir.

Teşekkür

Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (KOU-BAP) 2017/049 numaralı proje desteği için teşekkür ederiz. SEM incelemelerine katkıdan dolayı başta Arş. Gör. Dr. Fatih Erdem Baştan ve Prof. Dr. Fatih Üstel olmak üzere tüm Sakarya Üniversitesi TESLAB ekibine, bilyalı dövme sisteminin tasarımı ve imalatındaki desteklerinden dolayı Arş. Gör. Hürol Koçoğlu ve Kadir Numal'a teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- Ashjari, M. & Jodeiri Feizi, A. (2018). 7xxx aluminum alloys; strengthening mechanisms and heat treatment: a review. Material Science & Engineering International Journal, 2.
- Avcu, E. (2017). Surface properties of AA7075 aluminium alloy shot peened under different peening parameters. Acta Materialia Turcica, 1**,** 3-10.
- Benedetti, M., Fontanari, V., Bandini, M. & Savio, E. (2015). High- and very high-cycle plain fatigue resistance of shot peened high-strength aluminum alloys: The role of surface morphology. International Journal of Fatigue, 70**,** 451-462.
- Bianchetti, C., Lévesque, M. & Brochu, M. (2018). Probabilistic analysis of the effect of shot peening on the high and low cycle fatigue behaviors of AA 7050-T7451. International Journal of Fatigue, 111**,** 289-298.
- Carvalho, A. L. M. & Voorwald, H. J. C. (2007). Influence of shot peening and hard chromium electroplating on the fatigue strength of 7050-T7451 aluminum alloy. International Journal of Fatigue, 29**,** 1282-1291.
- Chadwick, D. J., Ghanbari, S., Bahr, D. F. & Sangid, M. D. (2018). Crack incubation in shot peened AA7050 and mechanism for fatigue enhancement. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 41**,** 71-83.
- Ferreira, N., Jesus, J. S., Ferreira, J. A. M., Capela, C., Costa, J. M. & Batista, A. C. (2020). Effect of bead characteristics on the fatigue life of shot peened Al 7475-T7351 specimens. International Journal of Fatigue, 134**,** 105521.

- Gao, Y. K. (2011). Improvement of fatigue property in 7050–T7451 aluminum alloy by laser peening and shot peening. Materials Science and Engineering: A, 528**,** 3823-3828.
- Gariépy, A., Bridier, F., Hoseini, M., Bocher, P., Perron, C. & Lévesque, M. (2013). Experimental and numerical investigation of material heterogeneity in shot peened aluminium alloy AA2024-T351. Surface and Coatings Technology, 219**,** 15-30.
- González, J., Bagherifard, S., Guagliano, M. & Fernández Pariente, I. (2017). Influence of different shot peening treatments on surface state and fatigue behaviour of Al 6063 alloy. Engineering Fracture Mechanics, 185**,** 72-81.
- Guagliano, M., Bagheri, S., Fernàndez Parienete, I. & Ghelichi, R. (2009). Effects of Severe Air Blast Shot Peening on Microstructure and Residual Stress State of Al Alloys. Key Engineering Materials, 417-418**,** 393-396.
- Huo, W., Hou, L., Cui, H., Zhuang, L. & Zhang, J. (2014). Fine-grained AA 7075 processed by different thermo-mechanical processings. Materials Science and Engineering: A, 618**,** 244-253.
- Kaufman, J. G. (2008). Properties of aluminum alloys: fatigue data and the effects of temperature, product form, and processing, ASM International.
- Kikuchi, S., Nakamura, Y., Nambu, K. & Ando, M. (2016). Effect of shot peening using ultra-fine particles on fatigue properties of 5056 aluminum alloy under rotating bending. Materials Science and Engineering: A, 652**,** 279-286.
- Kulekci, M. K. & Esme, U. (2014). Critical analysis of processes and apparatus for industrial surface peening technologies. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 74**,** 1551-1565.
- Kumar, D., Idapalapati, S., Wang, W. & Narasimalu, S. (2019). Effect of Surface Mechanical Treatments on the Microstructure-Property-Performance of Engineering Alloys. Materials (Basel), 12.
- Segurado, E., Belzunce, F. J. & Pariente, I. F. (2018). Effects of low intensity shot peening treatments applied with different types of shots on the fatigue performance of a high-strength steel. Surface and Coatings Technology, 340**,** 25-35.
- Trško, L., Fintová, S., Nový, F., Bokůvka, O., Jambor, M., Pastorek, F., Florková, Z. & Oravcová, M. (2018). Study of Relation between Shot Peening Parameters and Fatigue Fracture Surface Character of an AW 7075 Aluminium Alloy. Metals, 8**,** 111.
- Trung, P. Q., Khun, N. W. & Butler, D. L. (2016). Effects of shot peening pressure, media type and double shot peening on the microstructure, mechanical and tribological properties of low-alloy steel. Surface Topography: Metrology and Properties, 4.
- Ullah, H., Rauf, A., Ullah, B., Rehan, M. & Muhammad, R. (2018). Explicit dynamics simulation of shot peening process induced by various types of shots impacts. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 40.
- Zupanc, U. & Grum, J. (2011). Integrity of Shot Peened Aluminium Alloy 7075-T651. Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering, 57**,** 379-384.

Assessment of Natural Gas Based Trigeneration System for Automotive Industry: Energy and Economic Analysis

Rümeysa Yalındağ, Atakan Avcı
Bursa Uludag University, School of Natural and Applied Sciences, Mechanical Engineering Department, Gorukle Campus, Bursa, TR-16059, Turkey
ryalindag@uludag.edu.tr atakan@uludag.edu.tr

Abstract: In this paper, a trigeneration system that can meet the electricity, heating, and cooling needs of a factory in Bursa is introduced. The trigeneration system consists of a gas engine to produce electrical power, a single effect absorption chiller that uses LiBr/H2O as a working fluid for process cooling, and heat exchangers for heating. In this facility application, the investment and operating costs of the trigeneration system were determined, system feasibility was made, and payback periods in 3 different shifts were determined for alternative scenarios. For scenario 1; the payback period is 3,58 years, 5,47 years, 11,57 years, and for scenario 2; it is 10,47 years, 16,57 years, 39,72 years, respectively, when the factory operates in 3, 2, and 1 shift.
Keywords: Energy, Trigeneration, CCHP, Absorption cooling systems, Waste heat recovery

1. Introduction

The need for energy has increased enormously in recent years as a result of the increase in consumption in the world, triggering the increase in production. The increase in prices in fossil fuel-based energy supplies and the stiffening of competitive conditions in the globalizing world led to the search for an alternative in terms of energy production. In light of this, the cogeneration and trigeneration systems come to the forefront with the aim of reducing the fossil fuel need by utilizing the waste of the energy produced from fossil fuel.

Minciuc et al. (2003) explain the working principle of the trigeneration plant as follows; systems that provide combined cooling, heating, and power generation are called trigeneration systems. As Emho (2003) stated in his work, the first trigeneration facility was established in the United States in the early 1980s. Thanks to this technology, in the plants, buildings, and especially industrial establishments that need cooling beside the need for heat, solutions with high efficiency that can meet the demands have been obtained. Trigeneration applications are becoming more and more common all over the world. It has a wide capacity range and application areas in different fields (Huicochea, 2011; Nami and Anvari-Moghaddam, 2020) like residential buildings (Bianchi et. al., 2012; Ebrahimi et. al., 2012), office buildings (Cardona and Piacentino, 2003), supermarkets (Sugiartha et. al., 2009), commercial, and also food-industries (Bassols et. al., 2002), because of their high-efficiency energy conversion (Maidment et. al., 2001; Tassou et. al., 2007). There are many academic studies that take into account the impact of different factors such as energy and economic analyses (Chicco and Mancarella, 2007; Zhao et. Al., 2010; Kandemir and Avcı, 2019), exergy analysis (Cardona and Piacentino, 2006; Deng et. al., 2008), system optimization (Ren et. Al., 2008; Wakui and Yokoyama, 2011), and pollution emission (Mago and Smith, 2012).

In this study, in accordance with the target of reducing fossil fuel consumption, a trigeneration system was designed in an exemplary industrial facility, and it was shown

what are the financial advantages with current figures on a monthly basis according to the changing conditions. It was examined in detail what are the most efficient using conditions for today's Turkey.

2. Materials and Methods

2.1. Description of the proposed energy generation system

An example industrial facility is a plant that produces heat shields and fuel lines of engines for the automotive industry in Bursa, one of Turkey's cities. The proposed trigeneration system consists of a gas engine to produce electrical power, a single effect absorption chiller that uses LiBr/H_2O as a working fluid for process cooling, and heat exchangers to produce hot water. The waste heat of the engine will be used in the comfort and process heating. The basic objective of this system is to obtain maximum efficiency from the system by using a portion of the waste heat in process cooling through an absorption chiller.

2.1.1. The gas engine

Considering the electricity consumption, it is seen that the need for 1500 kW and, is not always, according to the situation of the process during the day, this need decreases and does not fall below 1000 kW. The capacity of gas engines has been determined in different scenarios to meet the highest and lowest electricity demand in line with the electricity demands that vary according to the time of day and seasonal conditions.

Scenario 1: The engine, that provides 1067 kW of electricity is preferred, and it is foreseen that the plant will produce electricity by operating at full load even when the electricity requirement is at a minimum amount. The electricity will be purchased from the network when more power is needed.

Scenario 2: The engine, that provides 1202 kW of electricity is preferred, and it is foreseen that the plant will produce electricity by operating at partial load at the daily average electricity consumption of the facility each month. In some hours, the excess electrical energy will be stored by battery pack. It will be used again when necessary.

2.1.2. Single effect absorption chiller

The refrigeration unit investigated in this analysis is based on the single effect absorption cooling system that uses the LiBr/H_2O pair as shown in Fig. 1.

If each element constituting the chilling absorption system is treated as a continuous flow, continuous open system, the energy analysis of this system was performed using the equation of the 1st Law of Thermodynamics, applying for mass balance in the Eq. (1)., for energy balance in the Eq. (2). for the permanent regime.

$$\Sigma m_{in} = \Sigma m_{out} \quad (1)$$

$$\dot{Q} + \Sigma \dot{m}_{in} h_{in} = \dot{W} + \Sigma \dot{m}_{out} h_{out} \quad (2)$$

in which m, h, Q, and W represent the mass flow rate, specific enthalpy, heating power, and mechanical power, respectively. Also, m_{in} is the amount of mass that entered (kg/s), m_{out} is the amount of mass that exited (kg/s).

The solution circulation rate (SCR) is defined as the ratio of strong solution flow rate to refrigerant flow rate and calculated in order to calculate the capacities of the absorption cooling system elements independently from the masses;

$$SCR = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_r} = \frac{X_w}{X_w - X_s} \quad (3)$$

in which $\dot{m}_s$, $\dot{m}_r$, x_w, x_s represents the mass flow rate of the strong solution, the mass flow rate of refrigerant solution, the mass concentration of the weak solution and, the mass concentration of the strong solution, respectively.

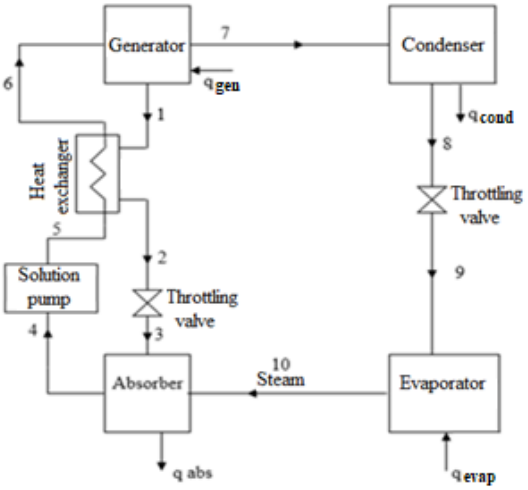


Figure 1. Schematic diagram of a single effect absorption chiller

The coefficient of performance (COP) of an absorption refrigeration system is defined by the ratio between the desired output (heat removed by the evaporator ($\dot{Q}_{evap}$)) and the required input (heat supplied to the generator ($\dot{Q}_{gen}$) plus pump work ($\dot{W}_{pump}$)).. Accordingly, the coefficient of performance for cooling (COP) (Alcântara et. al., 2019);

$$COP = \frac{\dot{Q}_{evap}}{\dot{W}_{pump} + \dot{Q}_{gen}} \quad (4)$$

Finally, the thermal efficiency of the trigeneration plant; can be determined by the energy utilization factor defined as the ratio of the sum of the net useful work and thermal energies utilized in the system to the energy consumed (Alcântara et. al., 2019).

$$EUF_{trig} = \frac{\dot{W}_{pw} + \dot{Q}_{evap} + \dot{Q}_{vap}}{\dot{Q}_{fuel}} \quad (5)$$

in which $\dot{W}_{pw}$, $\dot{Q}_{evap}$, $\dot{Q}_{vap}$, $\dot{Q}_{fuel}$ are the mechanical energy generated in the engine, the cooling power of the absorption chiller and the power of the boiler for the production of hot water, the energy of the burned fuel.

2.1.3. Heat exchanger

With the waste heat boiler, saturated steam production at 10 bar pressure will be produced, which is needed by the facility. 430 kW, 15-pass smoke tube and 468 kW heat exchangers were used for this analysis.

2.2. Economic analysis

Economic analysis includes comparison and decision making techniques based on desired economic conditions. For the economic evaluation, the payback period (PBP) method and the net present value method (NPV) have been used.

$$NPV = \sum_{t=1}^{n} \frac{CF_t}{(1-i)^t} - I_0 \quad (6)$$

$$0 = \sum_{t=1}^{n} \frac{CF_t}{(1-IRR)^t} - I_0 \quad (7)$$

$$PBP = t \text{ when } \sum_{t=0}^{n} CF_t = I_0 \quad (8)$$

3. Findings

3.1. Energy analysis results

In the automotive supply industry facility, there are electricity, heat and cooling need using in the process and for administrative purposes. The waste heat of the engine (as seen in Table1), which provides 1067 kW of electricity, whose nominal operating status is schematized in Figure 2, is taken as the basis, and the waste heat generated during this process will be used in various parts of the factory with maximum efficiency.

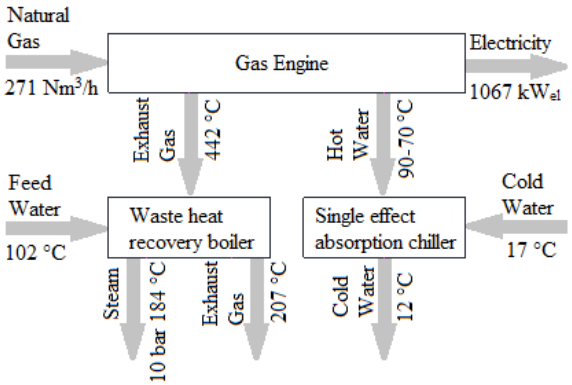


Figure 2. System scheme for nominal working status

Table 1 Waste heat capacity of the engine

Engine jacket water	347 kW
Engine oil	121 kW
İntercooler (1st stage)	175 kW
Exhaust gas	566 kW
İntercooler (2nd stage)	102 kW

When examining how waste heat will be used in different parts of the facility, it is necessary to examine the facility's needs.

- First of all, waste heat in the engine exhaust gas will be used in the production of fuel hose with ten steam forming machines of 430 kW that consume steam at 10 bar pressure.

- Secondly, hot water production will be done for heating purposes with the waste heat produced by engine jacket water and engine oil. The total capacity of the heating collector is 442.6 kW.
- Finally, with the single effect absorption chiller that uses the LiBr / H_2O pair, the cooling water at a temperature of about 10 ° C will be provided to cool the product coming out of the 10 steam forming machines in the facility. Based on the proposed energy generation system, some assumptions are considered and thermodynamic properties of the single effect absorption chiller are calculated and presented in Table 2 and Table 3. As a result of the calculations, the required total cooling capacity is found as 121.44 kW and, the coefficient of performance for cooling is 0.754.

  The system is sufficient because the waste heat capacity of the engine is greater than the system requirements.

Table 2 Thermodynamic properties of different streams in the single effect absorption chiller

State	T [°C]	P [kPa]	x	h [kJ/kg]
1	100	7.375	0,67	261,4
2	72	7.375	0,67	212
3	64	1.227	0,67	212
4	40	1.227	0,55	94,86
5	40	7.375	0,55	94,86
6	60	7.375	0,55	135,9
7	74	7.375	0	2638
8	40	7.375	0	167,4
9	10	1.227	0	167,4
10	10	1.227	0	2519

Table 3 Heat transfer rates of each component in the single effect absorption chiller

Component	Heat Transfer Rates [kW]
Generator	173,2
Condenser	-137,3
Evaporator	130,6
Absorber	-166,6
Heat exchanger	13,55

In addition, the efficiency of the trigeneration system is 0.813 for Scenario 1 and 0.842 for Scenario 2.

3.2. Economic analysis results

It can only be decided by calculating revenues and expenses of the investment, whether a trigeneration investment is feasible or not. Since current data and assumptions are needed for calculations are given in Table 4.

Table 4 Company input fees

Natural gas		0,1896 €/Nm^3	
Electricity (€/kWh)	**Daylight (06:00 -17:00)**	**Puant (17:00 -22:00)**	**Night (22:00 -06:00)**
	0,067782	0,104696	0,037988
The maintenance cost		5 €/h	
Operating cost		1 €/h	
Unpredictable expenses		1 €/h	

The monthly revenue-expense tables of both scenarios for the sample trigeneration plant are shown in Tables 5 and 6. For the second scenario, the engine will be operated at partial load, as shown in Table 7, to provide electricity at the daily average electricity consumption of the facility for each month. The maximum daily electrical energy storage need in the system was realized in August, and this value is 1880.6 kW. The battery pack with a maximum storage capacity of 1880.6 kW has been included in the system.

Table 5 Monthly revenue-expense table of the 1st scenario for the sample trigeneration plant

	Capacity	January (€)	February (€)	March (€)	April (€)	May (€)	June (€)	July (€)	August (€)	September (€)	October (€)	November (€)	December (€)	Annual total(€)
Electricity	1067 kW	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	33567,597	402811,17
Cold water	121,44 kW	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	11461,431
Steam	0,66 ton/h	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	52059,12
HRV	33 kW	338,633	338,633	169,316	0	0	0	0	0	0	0	169,316	338,633	1354,531
Fresh air plant	280 kW	2873,246	2873,246	1436,623	0	0	0	0	0	0	0	1436,623	2873,246	11492,984
Hot water boiler	58 kW	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	7142,064
Radiator	71 kW	728,573	728,573	364,286	0	0	0	0	0	0	0	364,286	728,573	2914,291
Defrosting	102 kW	209,336	104,668	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104,668	418,672
Total production revenues		**43605,94**	**43501,27**	**41426,37**	**39456,15**	**39456,15**	**39456,15**	**39456,15**	**39456,15**	**39456,15**	**39456,15**	**41426,37**	**43501,27**	**489654,3**
Natural Gas	271 Nm^3/h	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	24663,168	295958,02
Maintenance		3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	40320
Total production expenses		**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**28023,17**	**336278**
Saving		**15582,77**	**15478,1**	**13403,21**	**11432,98**	**11432,98**	**11432,98**	**11432,98**	**11432,98**	**11432,98**	**11432,98**	**13403,21**	**15478,1**	**153376,2**

Table 6 Monthly revenue-expense table of the 2nd scenario for the sample trigeneration plant

	Capacity	January (€)	February (€)	March (€)	April (€)	May (€)	June (€)	July (€)	August (€)	September (€)	October (€)	November (€)	December (€)	Annual total(€)
Electricity	1067 kW	31760,58	32231,61	32494,502	33625,31	33941,29	36460,39	36643,87	38453,11	34091,69	33775,71	32644,9	32382,01	408504,96
Cold water	121,44 kW	955,11927	955,11927	955,1192669	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	955,11927	11461,431
Steam	0,66 ton/h	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	4338,26	52059,12
HRV	33 kW	338,633	338,633	169,316	0	0	0	0	0	0	0	169,316	338,633	1354,531
Fresh air plant	280 kW	2873,246	2873,246	1436,623	0	0	0	0	0	0	0	1436,623	2873,246	11492,984
Hot water boiler	58 kW	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	595,172	7142,064
Radiator	71 kW	728,573	728,573	364,286	0	0	0	0	0	0	0	364,286	728,573	2914,291
Defrosting	102 kW	209,336	104,668	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104,668	418,672
Total production revenues		**41798,92**	**42165,28**	**40353,278**	**39513,86**	**39829,84**	**42348,94**	**42532,42**	**44341,66**	**39980,24**	**39664,26**	**40503,67**	**42315,68**	**495348,1**
Natural Gas	271 Nm^3/h	22570,01	22845,09	22998,621	23659,02	23843,55	25314,7	25421,85	26478,45	23931,38	23746,85	23086,45	22932,92	286828,89
Maintenance		3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	3360	40320
Total production expenses		**25930,01**	**26205,09**	**26358,621**	**27019,02**	**27203,55**	**28674,7**	**28781,85**	**29838,45**	**27291,38**	**27106,85**	**26446,45**	**26292,92**	**327148,9**
Saving		**15868,91**	**15960,19**	**13994,657**	**12494,85**	**12626,3**	**13674,24**	**13750,57**	**14503,21**	**12688,86**	**12557,41**	**14057,22**	**16022,75**	**168199,2**

Table 7 Operation data of the engine providing 1202 kW of electricity for scenario 2

Hours	Electricity Demand for January (kWh)	Electricity Demand for February (kWh)	Electricity Demand for March (kWh)	Electricity Demand for April (kWh)	Electricity Demand for May (kWh)	Electricity Demand for June (kWh)	Electricity Demand for July (kWh)	Electricity Demand for August (kWh)	Electricity Demand for September (kWh)	Electricity Demand for October (kWh)	Electricity Demand for November (kWh)	Electricity Demand for December (kWh)
01:00	1002	1005,13	1006,88	1014,40	1016,5	1033,25	1034,47	1046,5	1017,5	1015,399	1007,88	1006,132
02:00	1001,67	1004,28	1005,73	1012	1013,75	1027,708	1028,725	1038,75	1014,583	1012,833	1006,567	1005,11
03:00	1001,67	1004,28	1005,73	1012	1013,75	1027,708	1028,725	1038,75	1014,583	1012,833	1006,567	1005,11
04:00	1001,5	1003,85	1005,16	1010,80	1012,375	1024,938	1025,853	1034,875	1013,125	1011,549	1005,91	1004,599
05:00	1001,17	1002,99	1004,01	1008,40	1009,625	1019,396	1020,108	1027,125	1010,208	1008,983	1004,597	1003,577
06:00	1000,5	1001,28	1001,72	1003,6	1004,125	1008,313	1008,618	1011,625	1004,375	1003,85	1001,97	1001,533
07:00	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
08:00	1004,83	1012,40	1016,63	1034,80	1039,875	1080,354	1083,303	1112,375	1042,292	1037,214	1019,043	1014,819
09:00	1012,75	1032,72	1043,86	1091,79	1105,188	1211,969	1219,746	1296,438	1111,563	1098,169	1050,235	1039,092
10:00	1016,83	1043,19	1057,91	1121,19	1138,875	1279,854	1290,123	1391,375	1147,292	1129,608	1066,323	1051,611
11:00	1017,83	1045,76	1061,35	1128,39	1147,125	1296,479	1307,358	1414,625	1156,042	1137,308	1070,263	1054,677
12:00	1019,83	1050,89	1068,23	1142,79	1163,625	1329,729	1341,828	1461,125	1173,542	1152,707	1078,143	1060,809
13:00	1019	1048,75	1065,36	1136,79	1156,75	1315,875	1327,465	1441,75	1166,25	1146,291	1074,86	1058,254
14:00	1020	1051,32	1068,8	1143,99	1165	1332,5	1344,7	1465	1175	1153,99	1078,8	1061,32
15:00	1018,67	1047,90	1064,21	1134,39	1154	1310,333	1321,72	1434	1163,333	1143,724	1073,547	1057,232
16:00	1018,17	1046,62	1062,49	1130,79	1149,875	1302,021	1313,103	1422,375	1158,958	1139,874	1071,577	1055,699
17:00	1015,83	1040,63	1054,47	1113,99	1130,625	1263,229	1272,888	1368,125	1138,542	1121,909	1062,383	1048,545
18:00	1008	1020,53	1027,52	1057,60	1066	1133	1137,88	1186	1070	1061,596	1031,52	1024,528
19:00	1007	1017,96	1024,08	1050,40	1057,75	1116,375	1120,645	1162,75	1061,25	1053,897	1027,58	1021,462
20:00	1005,5	1014,11	1018,92	1039,60	1045,375	1091,438	1094,793	1127,875	1048,125	1042,347	1021,67	1016,863
21:00	1004,33	1011,12	1014,91	1031,20	1035,75	1072,042	1074,685	1100,75	1037,917	1033,365	1017,073	1013,286
22:00	1004	1010,26	1013,76	1028,80	1033	1066,5	1068,94	1093	1035	1030,798	1015,76	1012,264
23:00	1003,67	1009,41	1012,61	1026,40	1030,25	1060,958	1063,195	1085,25	1032,083	1028,232	1014,447	1011,242
00:00	1003,33	1008,55	1011,47	1024	1027,5	1055,417	1057,45	1077,5	1029,167	1025,665	1013,133	1010,22
Average electricity consumption/Required Engine Load Rate (%)	1008,67/ % 83,94	1022,25/ % 85,07	1029,83/ % 85,70	1062,42/ % 88,41	1071,53/ % 89,16	1144,14/ % 95,19	1149,43/ % 95,63	1201,58/ % 99,97	1075,86/ % 89,52	1066,76/ % 88,78	1034,16/ % 86,06	1026,58/ % 85,431
Total Charge/Discharge Amount (kW)	80,885	207,55	278,246	582,335	667,305	1344,72	1394,06	1880,59	707,75	622,78	318,689	247,995
Amount of Fuel Consumed (m^3)	247,97	250,99	252,68	259,93	261,96	278,12	279,298	290,907	262,923	260,896	253,640	251,954

While performing cost analysis, firstly, investments to be made to the facility for electricity generation in trigeneration should be determined, as shown in Table 8 for the 1st and 2nd scenarios.

Table 8 Main costs of installing a trigeneration plant

	Scenario 1	Scenario 2
Gas engine	310 000 €	390 000 €
Waste heat recovery boiler	45 000 €	45 000 €
Switchgear coupling and cabling	75 000 €	75 000 €
Mechanical assembly	28 000 €	28 000 €
Absorption chiller ınvestment	72 000 €	72 000 €
2000 kW/h battery pack	-	984 000 €
Total plant ınvestment	530 000 €	1 594 000 €

The examined industrial facility works 3 shifts a day, annually 5760 hours. Similarly, the annual working hour is 5760 hours for electricity, absorption chiller, steam generation, and 1920 hours for the building heating.

As a result of the economic analysis, the total annual revenue for the examined system in the 1st and 2nd scenarios are 489.654,3 € / year and 495.348,1 € / year, respectively. Also, there will be some expenses to generate electricity in the trigeneration plant. These are the natural gas consumed in the engine and the maintenance costs of the engine. As a result, the total annual savings are 153.376,2 € and 168.199,2 € for scenarios 1 and 2, respectively.

An alternative study was conducted to see the probability of the number of shifts falling to 2 or 1 in the future and the effect of this. For scenario 1; the payback period is 3,58 years, 5,47 years, 11,57 years, and for scenario 2; it is 10,47 years, 16,57 years, 39,72 years, respectively, when the factory operates in 3, 2, and 1 shift.

4. Results

In this study, the comparison of two different scenarios designed for the trigeneration system, which is planned to be installed in the facility in order to meet the energy needs of the automotive supplier industry factory, which works 3 shifts per day in Bursa, has been made.

As a result of the study, the annual saving of the trigeneration system to be established to meet the energy demand of the automotive industry in Bursa has been determined. The payback period has been calculated separately for three different shifts and two different scenarios in order to see the effect of the probability of the number of shifts falling to two or one in the future. It has been observed that increasing the monthly working time of the power plant, ie increasing the number of shifts to the highest possible degree, has a positive effect on shortening the payback period.

This study shows that, for the first scenario, when the factory operates in three different shifts, the trigeneration system provides high efficiency, good financial return, and provides an attractive technological alternative to the traditional system. In Scenario 2, there has been a significant increase in the investment cost with the inclusion of the electricity storage system. This increase caused a rise in the payback period. However, when the second scenario with energy storage is compared with the first scenario, it is seen that the thermal efficiency increases. If the investment cost decreases with the improvements to be made in energy storage systems, it is seen that it is applicable in this scenario as it increases thermal efficiency.

It is understood from this study that the trigeneration system reduces energy costs, which is the most important factor in production costs and increases competitive power. In addition, the reduction in energy input will reduce the carbon emissions of environmentally conscious facilities, thereby reducing their environmental damage. In addition, the fact that it will reduce the foreign dependency of our country shows that the increase in the number of such facilities is beneficial for the future of countries.

References

- Alcântara, S. C. S., Ochoa, A. A. V., Da Costa, J. A. P., Michima, P. S. A., and Silva, H. C. N. (2019). Natural gas based trigeneration system proposal to an ice cream factory: An energetic and economic assessment. Energy Conversion and Management, 197, 111860.
- Bassols, J., Kuckelkorn, B., Langreck, J., Schneider, R., and Veelken, H. (2002). Trigeneration in the food industry. Applied Thermal Engineering, 22(6), 595-602.
- Bianchi, M., De Pascale, A., and Spina, P. R. (2012). Guidelines for residential micro-CHP systems design. Applied Energy, 97, 673-685.
- Cardona, E., and Piacentino, A. (2003). A measurement methodology for monitoring a CHCP pilot plant for an office building. Energy and Buildings, 35(9), 919-925.
- Cardona, E., and Piacentino, A. (2006). A new approach to exergoeconomic analysis and design of variable demand energy systems. Energy, 31(4), 490-515.
- Chicco, G., and Mancarella, P. (2007). Trigeneration primary energy saving evaluation for energy planning and policy development. Energy policy, 35(12), 6132-6144.
- Deng, J., Wang, R., Wu, J., Han, G., Wu, D., and Li, S. (2008). Exergy cost analysis of a micro-trigeneration system based on the structural theory of thermoeconomics. Energy, 33(9), 1417-1426.
- Ebrahimi, M., Keshavarz, A., and Jamali, A. (2012). Energy and exergy analyses of a micro-steam CCHP cycle for a residential building. Energy and Buildings, 45, 202-210.
- Emho, L. (2003). District energy efficiency improvement with trigeneration: basic considerations and case studies. Energy engineering, 100(2), 66-80.
- Huicochea, A., Rivera, W., Gutiérrez-Urueta, G., Bruno, J. C., and Coronas, A. (2011). Thermodynamic analysis of a trigeneration system consisting of a micro gas turbine and a double effect absorption chiller. Applied Thermal Engineering, 31(16), 3347-3353.
- Kandemir, P., Avcı, A. (2019). Çok amaçlı enerji kullanımının analizi ve uygulanması (Master's thesis, Bursa Uludağ Üniversitesi).
- Mago, P. J., and Smith, A. D. (2012). Evaluation of the potential emissions reductions from the use of CHP systems in different commercial buildings. Building and Environment, 53, 74-82.
- Maidment, G. G., Zhao, X., and Riffat, S. B. (2001). Combined cooling and heating using a gas engine in a supermarket. Applied Energy, 68(4), 321-335.
- Minciuc, E., Le Corre, O., Athanasovici, V., Tazerout, M., and Bitir, I. (2003). Thermodynamic analysis of tri-generation with absorption chilling machine. Applied thermal engineering, 23(11), 1391-1405.
- Nami, H., and Anvari-Moghaddam, A. (2020). Small-scale CCHP systems for waste heat recovery from cement plants: Thermodynamic, sustainability and economic implications. Energy, 192, 116634.
- Ren, H., Gao, W., and Ruan, Y. (2008). Optimal sizing for residential CHP system. Applied Thermal Engineering, 28(5-6), 514-523.
- Sugiartha, N., Tassou, S. A., Chaer, I., and Marriott, D. (2009). Trigeneration in food retail: An energetic, economic and environmental evaluation for a supermarket application. Applied Thermal Engineering, 29(13), 2624-2632.

- Tassou, S. A., Chaer, I., Sugiartha, N., Ge, Y. T., and Marriott, D. (2007). Application of tri-generation systems to the food retail industry. Energy Conversion and Management, 48(11), 2988-2995.
- Wakui, T., and Yokoyama, R. (2011). Optimal sizing of residential gas engine cogeneration system for power interchange operation from energy-saving viewpoint. Energy, 36(6), 3816-3824.
- Zhao, X. L., Fu, L., Zhang, S. G., Jiang, Y., and Li, H. (2010). Performance improvement of a 70 kWe natural gas combined heat and power (CHP) system. Energy, 35(4), 1848-1853.

Seramik Yapıştırıcılarda Dolgu Malzemesi Olarak Perlitin Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Ardan Toraman[1*], Ahmet Bilgil[1], Şennur Neşe Sevmez[3]
[1] Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Niğde/Türkiye
[2] MERTAŞ A.Ş., Niğde/Türkiye
ardan.toraman88@gmail.com

Özet: Bu çalışmada; çimento esaslı seramik-fayans yapıştırıcılarda alternatif dolgu malzemesi olarak ham perlitin kullanılması araştırılmıştır. Yapı kimyasalları sektöründe özellikle kolay temin edilebilirliği ve ucuzluğu dolayısıyla dolgu malzemesi olarak genellikle mikronize kalsit (CaCO3) kullanılmaktadır. Öte yandan, ham perlit dünya rezervinin yaklaşık %70'i Türkiye'de bulunmakta olup, bu hammaddenin yapı kimyasalları üretiminde ikame dolgu malzemesi olarak kullanılması önem taşımaktadır. Laboratuvar ölçekte gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, aynı fiziksel özelliklere sahip kalsit dolgulu seramik yapıştırıcı ile perlit dolgulu seramik yapıştırıcılarının performans değerleri (basınç ve eğilme-çekme dayanımı) karşılaştırılmıştır. Kalsit dolgulu seramik yapıştırıcıya kıyasla perlit dolgulu numuneler sırasıyla, 7 ve 28 günlük basınç dayanımında %31.6 ve %4.7'lik bir artış göstermiş, eğilmede çekme dayanımlarında ise %8.1 ve %21.7'lik bir azalma olduğu görülmüştür. Perlitli numunelerin ortalama birim hacim ağırlığının %4.8, su emme oranının %14.4, porozitesinin ise %18.9 azaldığı tespit edilmiştir.
Anahtar Kelimeler: Perlit, Kalsit, Seramik yapıştırıcı, Dolgu malzemesi, Dayanım

Investigation of the Usability of Perlite as Mineral Filler in Ceramic Adhesives

Abstract: In this study, the use of raw perlite as an alternative filling mineral in cement-based ceramic-tile adhesives has been investigated. Micronized calcite (CaCO3) is generally used as filling material in the construction chemicals sector, especially due to its easy availability and cheapness. On the other hand, about 70% of the raw perlite world reserves is located in Turkey, it is important to use this raw material as a substitute filling material in the production of construction chemicals. In the experimental studies conducted in the laboratory scale, the performance values (compression and flexural tensile strength) of calcite-filled ceramic adhesive and perlite-filled ceramic adhesives with the same physical properties were compared. Perlite-filled samples compared to calcite-filled ceramic adhesive showed an increase of 31.6% and 4.7%, respectively in 7 and 28 days' compressive strength, and a decrease of 8.1% and 21.7% in flexural tensile strength was observed. It was determined that the average unit weight of the perlite samples decreased by 4.8%, water absorption rate by 14.4%, and porosity by18.9%.
Anahtar Kelimeler: Perlite, Calcite, Ceramic adhesive, Filling material, Strength

1. Giriş

Seramik yapıştırma malzemeleri genel olarak; "dolgu" (agrega), bağlayıcı olarak "çimento" ve ürün performansını ve işlenebilirliğini arttırıcı "kimyasal katkı"lardan oluşmaktadır. Hazırlanan harçların performansları birçok etkene bağlıdır. Örneğin; polimer türü, polimer/çimento oranı, su/çimento oranı, kür koşulları gibi etkenler elde edilecek harcın özelliklerini büyük ölçüde değiştirebilmektedir (Angur, 2016). Çimento esaslı seramik yapıştırma (ÇSY) harçları esas olarak (%90-95) çimento ve çeşitli dolgu

malzemelerinden (örneğin; kum, kalsit) oluşan toz karışımlardır. Çimentonun görevi harç içerisinde bağlayıcılık sağlamak, dolgunun görevi ise yapıştırıcı malzemesine hacim ve sağlamlık katmaktır. Bu iki ana bileşenin yanı sıra, üründe istenen uygulama ve kullanım özelliklerine göre değişen çeşitli kimyasal maddeler kullanılır. Bunlar arasında; mekanik dayanımı artırıcı maddeler, su tutucular, akışkanlaştırıcılar, priz hızlandırıcılar, priz geciktiriciler vb. sayılabilir.

Çimento esaslı yapı malzemelerinde mekanik performansı belirleyici mekanizma olan hidratasyon reaksiyonu sırasında çimentonun suyla olan etkileşimine en büyük oranda etki eden bileşenler "su tutucu" malzemelerdir. Günümüzde çimento esaslı yapıştırma harçlarında yaygın olarak kullanılan su tutucu malzemeler ile ürünün işlenebilirliğini artırmak için selüloz eterler kullanılır (Patural vd., 2010). Bu malzemenin çimento hidratasyonuna etkisi literatürde incelenmiştir (Weyer ve ark., 2005). Öte yandan, selüloz eterleri, selüloz liflerindeki hidroksil gruplarının çeşitli alkil gruplarıyla yer değiştirmesiyle oluşur. Üründen beklenen performansa göre bu alkil gruplarının niteliği ve oranı değişkenlik göstermekte (Technical Facts about Cellulose Ethers, 2005) elde edilen selüloz eteri muhtelif başka katkılarla (örneğin; nişasta eteri, poliakrilik asit) da zenginleştirilebilmektedir.

Seramik yapıştırma harçlarının performans özelliklerini incelemek için bugüne kadar çeşitli araştırmalar yapılmış olup, Jenni vd. (2005) çimento matris içinde eklenen farklı polimer bileşenlerinin tanımlanması ve ölçümü üzerine yaptığı çalışmada ortaya çıkan mikro yapı ve hata modları seramik yapıştırıcısının son yapıştırma özelliği ile ilişkilendirilmiş ve elde edilen sonuçlar seramiklerin üzerindeki toz film tabakasının yapışma gücü ve taze harçların özellikleri ciddi bir oranda azaltabileceğini göstermiştir. Wetzel vd. (2012) göre seramik yapıştırma harçları gibi çimentolu malzemelerin genleşmesi ve büzülmesinin hem suyun basıncına hem de kuruma ve tekrar ıslanma geçmişine bağlı olduğu belirlenmiştir. Fayans-harç ara yüzlerindeki çatlaklar, mekanik zayıflığın yansıdığı bölgelerin oluştuğunu göstermişlerdir. Bu süreçler, dış koşullar altında olduğu gibi ıslanma kuruma döngüsü sırasında da önemli artışları açığa vurduğu ve birçok olumsuzluklara yol açtıkları belirtilmiştir. Zhao ve Zhang (1997) çalışmalarında seramik ve duvarların dayanımında (yapışma) işçilik etkisini araştırmış, test sonuçlarına göre seramik ayar basıncı olarak adlandırılan üç faktörün (seramik ayar basıncı, yapışkan iç boşluğu ve yapışkan açık zaman) seramik yapıştırma gücü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Literatürde; çimento esaslı seramik yapıştırma harçlarının mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi yanında, özellikle karışımda kullanılan polimerlerin maliyet üzerinde olumsuz etkilerinden dolayı, çimento ve polimer katkı oranlarının azaltılması üzerine de bazı çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Sadece standart bir yapıştırıcı formülündeki selüloz eteri oranı ağırlıkça %1'den küçük olmasına rağmen bu katkının maliyeti toplam reçete maliyetinin yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır. Çimento esaslı yapıştırıcı harçlarda sepiyolit katkılı malzeme geliştirilmesi amacıyla Angur (2016) tarafından yapılan çalışmada sepiyolitin çimentolu esaslı seramik yapıştırıcılarda nişasta eter yerine kullanılması konusunda olumlu sonuçlar alınmıştır. Kürklü vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, mermer fabrikalarından üretim atığı olarak ortaya çıkan mermer tozunun seramik yapıştırma harcı üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmış. Söz konusu çalışmada yüksek $CaCO_3$ içerikli mermer tozları hem çimento hem de kuma ağırlıkça %30-60

arasında dört farklı oranda ikame edilmiş, fayans yapıştırma harçlarından istenilen özelliklerin kazanabilmesi için belli oranlarda selülozik eter ve dispersiyon tozu kullanılmıştır. Seramik yapıştırma harcının 7 ve 28 günlük eğilme, basınç ve yapışmada çekme dayanımları ile fiziksel özelliklerinden görünür porozite, görünür yoğunluk ve birim hacim ağırlık değerleri belirlenmiş, yapışmada çekme dayanımı dikkate alındığında çimento ve kuma %30 mermer tozu ikamesinin en iyi sonucu verdiği belirtilmiştir.

Bu çalışmada; Niğde bölgesindeki perlitin seramik yapıştırıcılarda kalsite ikame dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmış, kalsit dolgulu numuneler ile ham perlit dolgulu numunelerin fiziksel özellikleri laboratuvar testleri ile belirlenerek mukayese edilmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

Bu çalışmanın materyalini; dolgu malzemesi (ham perlit ve kalsit), çimento ve kimyasallar oluşturmaktadır. Çalışmada dolgu malzemesi olarak kullanılan perlit; Nevşehir bölgesinde faaliyet gösteren Kapadokya Perlit A.Ş.'den temin edilmiştir. Niğde ili perlit yatakları Çiftlik ilçesinde bulunmaktadır ve görünen rezervi ~350 milyon ton tahmin edilmektedir. Niğde bölgesinde büyük miktarlarda bulunan kalsit, Niğde ili yapı kimyasalları sektöründe faaliyet gösteren Mertaş A.Ş. firmasından temin edilerek, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Malzeme laboratuvarına getirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan perlit ve kalsitin kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 Perlit ve kalsitin kimyasal özellikleri

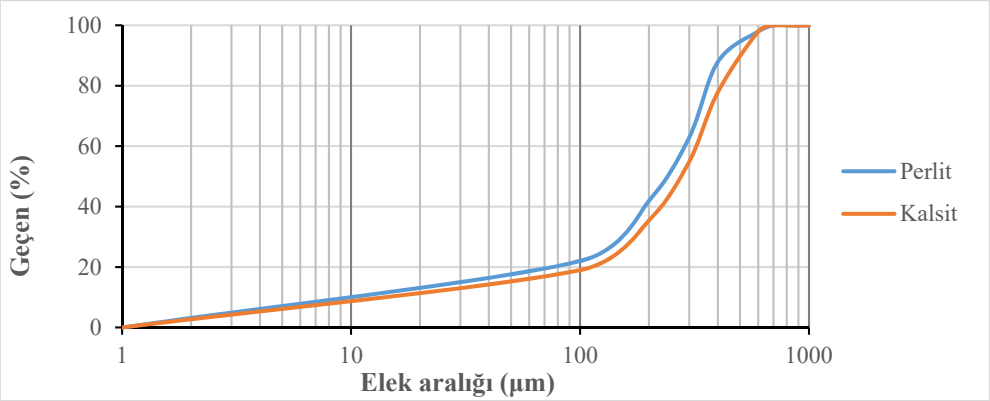
Bileşen	Ham Perlit (%)	Mikronize Kalsit (%)
SiO_2	71.01	0.01
MgO	0.21	--
$MgCO_3$	--	0.2
Al_2O_3	12.87	0.02
Fe_2O_3	2.25	0.01
CaO	1.48	--
Na_2O	3.42	--
$CaCO_3$	--	99.5
K_2O	4.46	--
LOI	3.57	

Deneylerde kullanılan malzemelerinden kalsit, Mertaş A.Ş. tarafında üretimde kullanılan dolgu malzemesidir ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan granülometrik dağılımı tespit edilerek Tablo 2'de verilmiştir. Laboratuvara getirilen ham perlit ise laboratuvarda öğütüldükten sonra yığın oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan dolgu malzemelerinin granülometrilerik dağılımlarının numune performanslarına etkisini minimize etmek için perlitin tane dağılımı da Tablo 2'de görüldüğü gibi kalsitin tane dağılımına uygun hale getirilmiştir.

Buna göre; ham perlitin ve mikronize kalsitin tamamı 700 µm altı malzemeden oluşmaktadır. Ham perlitin 100 µm altı oranı %22 ve kalsitin ise %19 civarındadır. Tane boyut dağılımlarının gradasyon eğrisi ise Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 2 Elek analiz sonuçları

Elek boyutu (mikron)	Elek altına geçen %	
	Perlit	Kalsit
1000	100	100
800	100	100
700	100	100
600	98	98
400	88	78
300	63	55
200	42	35.5
100	22	19



Şekil 1. Gradasyon eğrisi

Çalışmada Bağlayıcı olarak kullanılan çimento Mertaş A.Ş. tarafında temin edilmiş olup firma tarafından kalsit dolgulu endüstriyel ölçekli üretimlerinde kullanılmakta ve Niğde Çimsa çimento fabrikasından temin edilmektedir. Çimento CEM I 42.5 R Portland Çimentosu olup TS EN 197-1, Çimento-Bölüm 1: Genel çimentolar- Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, 2012, uygun özelliklerdedir.

Çalışmada kullanılan su tutucu kimyasal ve polimerler Mertaş A.Ş. tarafında temin edilmiş ve firma tarafından üretimde kullanılan kimyasallardır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan çimento ve toz polimer örnekleri ve standart seramik yapıştırıcılar Resim 1'de gösterilmektedir. Resim 2'de ise laboratuvarda numune hazırlama çalışmaları görülmektedir.



(a) (b)

Resim 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan çimento ve toz polimer örnekleri (a) ve standart seramik yapıştırıcı (b)

Laboratuvarda numune hazırlama işlemleri 4cm*4cm*16cm boyutlarındaki kalıplar ile gerçekleştirilmiştir.



Resim 2. Numune hazırlama çalışmalarından görünüm

2.2. Yöntem

Çalışmada perlit ve kalsit dolgulu olmak üzere iki farklı dolgulara sahip numuneler üretilmiştir. Üretilen deney numunelerinin boyutları 4cm*4cm*16cm ölçülerinde olup çimento deney kalıpları kullanılmıştır.

Deney numunelerinin oluşturulmasında karışım parametreleri olarak Mertaş A.Ş. firmasının endüstriyel üretimde kullandığı ağırlık esası karışım oranı değerleri kullanılmıştır. Bu değerler doğrultusunda oranlanarak numune ölçülerinin hacmine göre karışım miktarları belirlenmiştir. Daha sonra perlit (P) ve kalsit (K) dolgulu olmak üzere her bir karışımdan 3 er takım deney örnekleri üretilmiştir. Deney numune takımları ve fiziksel özelliklerinin tespiti deneyleri için üretilen numune sayıları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3 Deneylerde kullanılan numune sayıları

Numune	Eğilme ve basınç deneyi		Su emme %	Porozite	Yapışma	Toplam numune sayısı
	7. gün Eğl. + basınç	28. gün Eğl.+ basınç				
P1	3	3	3	3	3	15
P2	3	3	3	3	3	15
P3	3	3	3	3	3	15
K1	3	3	3	3	3	15

K2	3	3	3	3	3	15
K3	3	3	3	3	3	15

Numune üretiminin hazırlanmasında laboratuvar ortamında hava kurusu durumunda olduğu kabul edilen; Çimento + kalsit (veya perlit) + selüloz + polimer, önceden hesaplanan oranlarda alınarak tepsi içerisinde 5 dakika süre ile elle karıştırıldı. Daha sonra jel kıvamına gelene kadar su ilave edilerek 5 dakika süre ile tekrar karıştırıldı ve su miktarı belirlendi. İlk numune hazırlanmasında ağırlıkça belirlenen su miktarı diğer numunelerin üretiminde sabit tutulmuştur. El ile karıştırılarak homojen hale getirilen karışımlar, daha önce yağlanarak hazırlanan çimento numune kalıplarına tek seferde doldurulmuştur. Daha sonra kalıplar sarsma tablasına yerleştirilmiş ve 25 düşü olarak yerleştirilmiştir.

Numuneler 24 saat süre ile kalıplarda bekletildikten sonra kalıplardan alınarak 20±2^{o}C sıcaklığındaki kür havuzunda deney gününe kadar bekletilmiştir. Numuneler eksenel basınç testine tabi tutulmadan önce eğilmede çekme deneyleri yapılmış, eğilmede çekme deneyinde iki parçaya ayrılan numuneler üzerinde basınç deneyleri yapılmıştır (Resim 3).



(a) (b) (c)

Resim 3. Çekme (eğilme) test İşlemleri; Yüklemeden önce (a) Yüklemeden sonra (b, c)

2.2.1. Eğilme-çekme dayanımı

Eğilme çekme dayanımları 7 ve 28 günlük kürlenen numuneler deney anından 4 saat önce kür havuzundan alınmış kurulandıktan sonra ortam sıcaklığında bekletilmiştir. İnşaat mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan preste dolgu malzemesine göre (perlit ve kalsit) toplamda 9 adet numunelerin aritmetik ortalama değerleri alınarak aşağıdaki bağıntı yardımı ile otomatik olarak belirlenmiştir.

Dolgu malzemelerine göre aynı karışım parametrelerine göre 3 grupta (toplamda 9 adet) dökülmesinin nedeni, numune hazırlama ve deney esnasında olabilecek hataları gözlemek ve elde edilen değerlerin numuneler arasında ±%20'den farklı çıkan değerler, ortalama değerlere katılmamıştır.

$$\sigma_{ç} = \frac{P*L}{d_1*d_2^2} \quad (1)$$

Bağıntıda;

$\sigma_{ç}$: Eğilmede çekme dayanımı (MPa)

P: Deney makinesinde kırılma anındaki en büyük yük (MPa)
L:Yükleme tablası mesnet arasındaki (serbest) açıklık (100 mm)
d_1: Kırılma kesitinin ortalama genişliği (mm)
d_2: Kırılma kesitinin ortalama yüksekliği (mm) temsil etmektedir.

2.2.2. Eksenel Basınç dayanımı

Numunelerin 7 ve 28 günlük eğilme çekme deneyinde iki parçaya ayrılan örnekler (toplamda 18 adet), basınç dayanımına tabii tutulmuştur. Eksenel basınç yüküne göre basınç gerilmesi aşağıdaki bağıntı yardımı ile preste otomatik olarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_b = \frac{P}{A} \quad (2)$$

Bağıntıda;
σ_b: Eksenel basınç dayanımı (MPa)
P: Deney presinde kırılma anındaki en büyük yük (MPa)
A: numunenin kesit alanı (40*40 mm) temsil etmektedir.

2.2.3. Porozite ve su emme kapasitesi değerleri

Dolgu malzemelerine göre her bir grupta üçer adet üretilen numuneler üzerinde porozite ve su emme % değerleri 28 günlük kürleme sonunda ve 10 gün ortam sıcaklığında bekletilen numuneler üzerinde yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda su emme ve porozite deneylerinde aşağıdaki bağıntılar yardımı ile hesaplamalar yapılmıştır:

Su emme kapasitesi;

$$S = \frac{G_{ds} - G_{fk}}{G_{fk}} * 100 \quad (3)$$

Görünen porozite değeri;

$$P = \frac{G_{ds} - G_{fk}}{G_{fk} - G_a} * 100 \quad (4)$$

Bağıntılarda;

G_{ds}: su içerisinde doygun hale gelen numune ağırlığı (kg)
G_{fk}: Etüv kurusu ağırlığı (kg)
G_{ds}: Arşimet terazisinde numune ağırlığı (kg) temsil etmektedir.

2.2.4. Birim hacim ağırlığı

Dolgu malzemelerine göre her bir grupta üçer adet üretilen numuneler üzerinde porozite ve su emme kapasiteleri % değerleri 28 günlük kürleme sonunda ve 10 gün ortam sıcaklığında bekletilen numuneler üzerinde ölçülen değerlerden birim hacim ağırlıkları hesaplanmıştır. Birim hacim ağırlıkları ortam sıcaklığında bekletilen numunelere göre aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\gamma = \frac{G_{hk}}{V} \quad (5)$$

Bağıntıda;

G_{hk}: laboratuvar ortam sıcaklığında kuru hale gelen numune ağırlığı (kg)
V: numune boyutlarına göre hesaplanan numune hacmi (4*4*16 cm) temsil etmektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Deney sonuçları Tablo 4'te toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4 Deney sonuçları

Deneyler		Numune grupları							
		P1	P2	P3	Ortalama MPa	K1	K2	K3	Ortalama MPa
Eğilme çekme G.	7 gün	3.36	4.06	3.85	3.75	3.69	4.43	4.12	4.08
	28 gün	3.67	4.74	4.23	4.21	5.77	4.93	5.46	5.38
Basınç G.	7 gün	8.80	9.03	8.76	8.86	6.42	5,94	5.83	6.06
	28 gün	9.21	9.85	9.66	9.57	9.46	9.01	8.91	9.12
Porozite %		16.6	15.9	16.4	16.3	20.2	19.4	20.4	20.1
Su emme kap. %		12.7	12.2	12.6	12.5	14.4	13.7	14.1	14.06
Birim hacim ağ.		1.36	1.41	1.38	1.39	1.43	1.47	1.49	1.46

Perlit dolgulu deney numunelerin sırasıyla 7 ve 28 günlük kürleme süresi sonunda ortalama eğilme çekme dayanımları 3.75 ve 4.21 MPa, kalsit dolgulu numunelerin eğilme çekme dayanımları 4.08 ve 5.38 MPa olarak elde edilmiştir.

Perlit dolgulu deney numunelerin sırasıyla 7 ve 28 günlük kürleme süresi sonunda ortalama eksenel basınç gerilmesi 8.86 ve 9.57 MPa, kalsit dolgulu numunelerin ortalama eksenel basınç gerilmesi 6.06 ve 9.12 MPa olarak elde edilmiştir.

Perlit dolgulu numunelerin 7 günde elde edilen basınç gerilmeleri ile 28 günde elde edilen değerlere göre kür süresi boyunca % 7.5'lik bir mukavemet kazandığı görülmektedir. Beton dayanımı için 7. güne nazaran 28 günlük kürleme sonunda mukavemet kazanımı beklenenden düşük elde edilmiştir.

Perlit dolgulu deney numunelerin % su emme kapasiteleri ortalama değeri %12.5, kalsit dolgulu deney numunelerin % su emme kapasiteleri ortalama değeri ise %14.6 olarak belirlenmiştir. Genel olarak betonlarda % su emme kapasitelerinin fazla olması istenmez. Bu çalışmada perlit ve kalsit dolgulu numunelerde elde edilen % su emme kapasiteleri birbirine yakın çıkmıştır. Ancak perlitin bünyesel boşluklu yapısı dikkate alındığında su emme % sinin kalsite nazaran daha fazla olması beklenirken, kalsit dolgulu numunelerden daha az su emme % sine sahip olduğu görülmüştür.

Perlit dolgulu numuneler ile kalsit dolgulu numunelerin porozite değerleri su emme kapasite % lerine paralel bir seyir içermiştir. Perlit dolgulu numunelerin ortalama porozitesi %16.3, kalsit dolgulu numunelerin ortalama porozite değeri ise %20.1 olarak hesaplanmıştır.

Perlit dolgulu numuneler ile kalsit dolgulu numunelerin ortam kurusu şartlarında birim hacim ağırlıkları hesaplanmıştır. Perlit dolgulu numunelerin ortalama birim hacim ağırlığı 1.39 g/cm^3, kalsit dolgulu numunelerin ortalama birim hacim ağırlığı ise 1.46 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

4. Sonuç

Perlitin seramik yapıştırıcılarda dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada laboratuvarda yapılan fiziksel ve mekanik test sonuçlarına göre tesiste üretilen ve mikronize kalsit dolgulu seramik yapıştırıcılarla perlit dolgulu seramik yapıştırıcıların mukayesesi yapılmıştır.

Kalsit dolgulu seramik yapıştırıcıya kıyasla perlit dolgusu, 7 günlük basınç dayanımında %31.6, 28 günlük basınç dayanımında ise %4.7'lik bir artış göstermiştir. Perlit örneklerine ait basınç dayanımlarının daha yüksek olması perlitin kimyasal içeriğinden (silisyum içeriği) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Perlit dolgulu numunelerde 7 ve 28 günlük eğilmede çekme dayanımlarında %8.1 ve %21.7'lik bir azalma olduğu görülmüştür.

Perlitli numunelerin kalsit dolgulu numunelere kıyasla su emme oranının %14.4, porozitesinin ise %18.9 azaldığı tespit edilmiştir. Yine, ikame perlit kullanımında birim hacim ağırlığında %4.8'lik bir azalma meydana gelmiş olup bu durumun özellikle nakliye giderlerinde önemli bir maliyet avantajı sağlayacağı öngörülmektedir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda yapışma direnci, işlenebilirlik (taraklama), kabuklaşma, viskozite gibi uygulama testleri ile yine farklı alternatif dolgu minerallerinin test edileceği ayrıntılı çalışmalar yürütülmesi önerilmektedir.

Teşekkür

Yazarlar çalışmaya destek olan MERTAŞ A.Ş. (Niğde) yetkililerine teşekkür eder.

Kaynaklar

- Angur, G.E. (2016). Çimento Esaslı Yapıştırıcı Harçlarda Sepiyolit Katkılı Malzeme Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Ocak 2016.
- Jenni, A., Holzer, L., Zurbriggen, R., Herwegha, M., (2005). Influence of Polymers on Microstructure and Adhesive Strength of Cementitious Tile Adhesive Mortars, Cement and Concrete Research, 35, pp.35-50.
- Kürklü, G., Görhan, G., Boğa, A.R. (2018). Atık Mermer Tozlarının Seramik Yapıştırma Harcı Olarak Değerlendirilmesi, AKÜ FEMÜBİD, 18, s.295-305.
- Patural, L., Marchal, P., Govin, A., Grosseau, P., Ruot B., Deves, O. (2011). Cellulose Ether Influence on Water Retention and Consistency in Cement-Based Mortar, Cement and Concrete Research, 41(1), pp.46-55.
- Technical Facts about Cellulose Ethers (2005). SE Tylose ShinEtsu Technical Catalogue.
- Wetzel, A., Herwegh, M., Zurbriggen, R., Winnefeld, F. (2012). Influence of Shrinkage and Water Transport Mechanisms on Microstructure and Crack Formation of Tile Adhesive Mortars, Cement and Concrete Research, 42, pp.39-50.

- Weyer, H.J., Müller, I., Schmitt, B., Bosbach, D., Putnis, A. (2005). Time-Resolved Monitoring of Cement Hydration: Influence of Cellulose Ethers on Hydration Kinetics, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 238(1-4), pp.102-106.
- Zhao, Z. and Zhang, W. L. (1997). Influence of Workmanship on the Bonding Strength of Tiles to External Walls, Int. J. Adhesion and Adhesives, 17(1), pp.47-53.

Effect of Pressure Increase Rate and Threshold Speed Parameters to Static Friction Forces in Pneumatic Cylinders

Mustafa Dağdelen; Mehmet İlteriş Sarigeçili
Çukurova University, Mechanical Engineering Department, ADANA
mdagdelen@cu.edu.tr; msarigecili@cu.edu.tr

Abstract: In this study, the effect of pressure increase rate and threshold speed parameters on the maximum static friction forces in pneumatic cylinders' onset of motion was investigated. In order to investigate the effect of these two parameters, a series of experiments at different pressure increase rate and threshold speed values were carried out on a pneumatic cylinder in real time with MATLAB/Simulink. In these experiments, an incremental pressure starting from zero was applied to the relevant pressure chamber of the pneumatic cylinder by means of a pressure regulating valve, and the instant of the first movement was accepted as the point where the determined threshold speed was first exceeded. These two determinative parameters with different values were selected and tested. The results of the experiments shown that the pneumatic cylinder has different friction force values. When the data obtained were examined, it was seen that the pressure increase rate applied to the pressure chambers had a considerable effect on the static friction force value and the threshold speed parameter slightly affected the static friction force results. As a result of this study, it is clearly understood that in calculating the static friction force of pneumatic cylinders, the pressure increase rate and the threshold speed values should also be taken into account.
Keywords: Static friction force, pneumatic cylinder, MATLAB/Simulink

1. Introduction

Pneumatic systems stand out with their high power/weight ratios and compatible force features (Kosari and Moosavian, 2015). They are used in many different fields from industrial applications to medical applications due to these advantages (Lafmejani et al, 2016). However, in the applications requiring force control and precise positioning, the uncertainty of the friction forces and nonlinear properties stand out among the most important problems of the pneumatic systems. Therefore, considerable amount of experimental studies was presented about the friction force estimation of the pneumatic cylinders in the literature (Andrighetto et al., 2006; Nouri, 2004; Tran and Yanada, 2013).

The relationship between the friction force and speed in the pneumatic cylinders is generally denoted by the Stribeck model (Liu et al., 2015) since the Stribeck model can express sliding friction quite well. The Stribeck model is represented as in Eq. 1.

$$F_f = F_c + (F_s - F_c) \cdot e^{-\left(\frac{v}{v_s}\right)^j} + B \cdot v \qquad (1)$$

In Eq.1, Fs denotes the static friction force; Fc, vs and B parameters correspond to the Coulomb friction force, Stribeck speed and viscous friction coefficient, respectively. The j parameter is defined as the Stribeck factor and usually taken as a value between 0.5 and 2. In this study, j parameter was assumed as 2.

The manual experimental methodology to estimate the static friction force Fs was explained in detail by Dağdelen and Sarıgeçili (2019). In order to determine the static

friction force, an incremental pressure with a constant increase rate starting from zero is applied to the pressure chambers of the cylinder (Fig. 1) and the uniformly increasing net pneumatic force (Fp) is obtained with respect to Eq. 2.

$$F_p = (P_a \cdot A_a - P_b \cdot A_b - P_{atm} \cdot A_{rod}) \qquad (2)$$

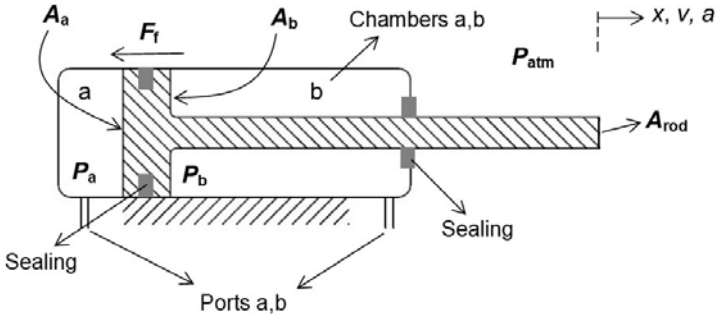


Figure 1. General structure of pneumatic cylinders

In Eq. 2, P_a, P_b, A_a and A_b denote the absolute air pressures and the piston impact areas in the air chambers “a” and “b”, respectively. P_{atm} corresponds to the atmospheric air pressure (101325 Pa) and A_{rod} represents the surface area of the piston rod, which is calculated as A_a-A_b. x, v and a show the linear position, speed and acceleration, respectively, of the moving piston of the cylinder.

The maximum F_p measured at the instant of first movement is determined as the static friction force F_s. A different method is applied to determine the other parameters (F_c, v_s and B) in the Stribeck model. In the relevant method, the different values of constant pressures are applied to the pressure chambers (either “a” or “b”) of the pneumatic cylinder and then constant the linear speed (v) under the effect of the net F_p force are measured. The three parameters are estimated by fitting a nonlinear curve to the obtained net pneumatic force (F_p) and speed (v) data. Although the estimation of these three parameters are easier than F_s estimation, the correct determination of the accurate friction model of the pneumatic cylinder depends largely on the correct determination of the F_s parameter.

In a previous study, the friction forces between two solid surfaces were examined and a new friction model was proposed in the light of the obtained information (Canudas de Wit et al., 1995). In the proposed study, it was reported that external forces with different force increment rates are applied to a solid body on a surface each time and that the static friction force varied according to the increment rate of the applied force. However, since the static friction force estimation in the pneumatic cylinders is usually determined by the incremental pressure applied to the pressure chambers, there is no clear information in the literature on the extent to which the pressure increase rate should be applied.

Selecting the pressure increase rate (α) too large will cause the movement of the pneumatic cylinder start suddenly with an unexpected increase of the pressure value. As a result, it will be difficult to detect the beginning of the movement and it will be

impossible to capture the generated maximum F_p force due to the sampling frequency of the sensors as well as the resolution of the data acquisition and control card. On the other hand, selection of the parameter (α) too small will increase the duration of the experiment (T_{est}) excessively.

In the experiments, a threshold speed parameter (V_{th}) should also be defined to capture the onset of motion by whether the linear speed of piston (v) exceeds the threshold speed (V_{th}). The reason of not using the linear position data for detecting the movement of the pneumatic cylinder is that very small position changes and noise signals coming from sensor will be perceived as motion. Therefore, the automation algorithm will not work correctly and logical results will not be obtained. In addition, the onset of motion was accepted as the time when the sudden change in speed appeared as suggested by de Wit et al. (1995). For this reason, the linear speed (v) data was used as decisive parameter. However, in this case, it was not suggested in previous studies which threshold speed value was suitable for the onset of the motion and whether this determined speed value would the calculated static friction forces. The lack of these information necessitates the determination of a proper threshold speed parameter (V_{th}) to be used in the static friction force estimations for the pneumatic cylinders.

The previously mentioned incremental pressure method to measure F_s (Dağdelen and Sarıgeçili, 2019) was automated using MATLAB/Simulink and the Stateflow to facilitate friction force analysis in pneumatic cylinders. In the proposed automation method, the following steps were followed, respectively, and the F_s has been determined.

Step 1: First, the pneumatic cylinder goes to a randomly generated test position by making an extension or retraction motion. When it reaches the test point, it waits for a while for Step 2.

Step 2: An increasing pressure starting from zero value is sent to the relevant chamber of the pneumatic cylinder (to the chamber "a" for the extension direction tests, to the chamber "b" for the retraction direction tests) by means of the pressure regulating valve (PRV). At this step, the pressure increase rate (α) is specified by controlling the slope of the ramping signal sent to the PRV. As a result of the applied increasing pressure, pneumatic force (F_p) (Eq. 2) is generated.

Step 3: The linear speed (v) of the pneumatic cylinder is compared with the threshold speed value (V_{th}) specified in the automation algorithm in order to detect the onset of motion. When V_{th} speed value is reached, the pneumatic cylinder is assumed to have first movement and at that instant, the pneumatic air in the chambers of the pneumatic cylinder is directed to the atmosphere via the directional control valves (DCVs) and its movement is stopped. Meanwhile, the highest force value (F_p) is calculated and recorded as the static friction force value (F_s). Steps 1-3 are automatically applied to the cylinder in such a way that the number of experiments (n) entered by user are completed for both extension and retraction directions. Experiments are terminated after “n” tests are performed successfully.

Step 4: At the end of the experiments, the calculated average static friction force values (F_s) for both directions of the pneumatic cylinder and the total test durations (T_{est}) at the end of each experiment are obtained at the MATLAB interface.

In order to examine the effect of pressure increase rate (α) and threshold speed (V_{th}) parameters on the static friction force (F_s) results, these two parameters were selected and combined at different values in each experiment and the static friction force values were determined by investigating random “n” positions of the pneumatic cylinder according to the proposed automation method. By analyzing the results, the effects of the important two parameters on the calculated F_s have been clearly stated in the results section.

In the following sections, the experimental setup and proposed method will be discussed in the section 2, experimental results will be given in section 3, and finally conclusions part will be presented in section 4.

2. Experimental Setup and Proposed Method

In this study, the experimental setup consists of two sub-systems: the pneumatic system and the electronic (measurement) system. The ready-to-use experimental setup is shown in Fig. 2. The pneumatic cylinder to be tested, directional control valves (DCV-a and DCV-b), pressure regulating valve (PRV) and air compressor constitute the elements of the pneumatic system. On the other hand, the measurement and control system consist of pressure sensors (PS-a and PS-b), linear incremental encoder, power suppliers (5 VDC and 24 VDC), data acquisition and control card (DAQ card). The properties of the components used in the experimental system are shown in detail in Table 1.

As the first step in the realization of automatic experiments, the dimensions of the pneumatic cylinder (S, D_p and D_r) and experimental parameters (n, α and V_{th}) are defined by the user as input to designed automation model.

The control and measurement scheme of the proposed system is shown in Fig. 3. Pneumatic cylinders can show adhesion behavior due to their cushioning at the end points and produce inconsistent results at those points. To prevent this phenomenon, the pneumatic cylinder is only examined in terms of static force between 10% and 90% of its stroke length. The motion control of the cylinder and incremental pressure application stage are carried out with the Stateflow tool included in the "Cylinder motion control block". In this block, the valves (DCV-a and DCV-b) are positioned according to the required/programmed movement that the pneumatic cylinder must perform, and also the incremental u_p signal to the PRV valve at each test point is controlled within this control block.

Table 1 Experimental setup components and their properties

Equipment	Properties
DAQ card	QUANSER Q8 USB
Incremental encoder	ESKON 300 mm stroke and 5 VDC TTL output
Pressure sensors (PS-a & PS-b)	Standard 0-5 VDC analog output
Pneumatic cylinder (under test)	FESTO (DSBC-32-300-PPVA-N3) S=300 mm, D_p=32 mm and D_r=12 mm
Pressure regulator valve (PRV)	FESTO (VPPM-6L-L-1-G18-0L10H-V1P) 24 VDC supply and 0-10 VDC control signal
Directional control valve (DCV-a & DCV-b)	FESTO (MPYE-5-1/8-HF-010-B) 24 VDC supply and 0-10 VDC control signal
24 VDC power supply	Mean Well (NDR-24-240)
5 VDC power supply	450 Watt and 5 VDC output

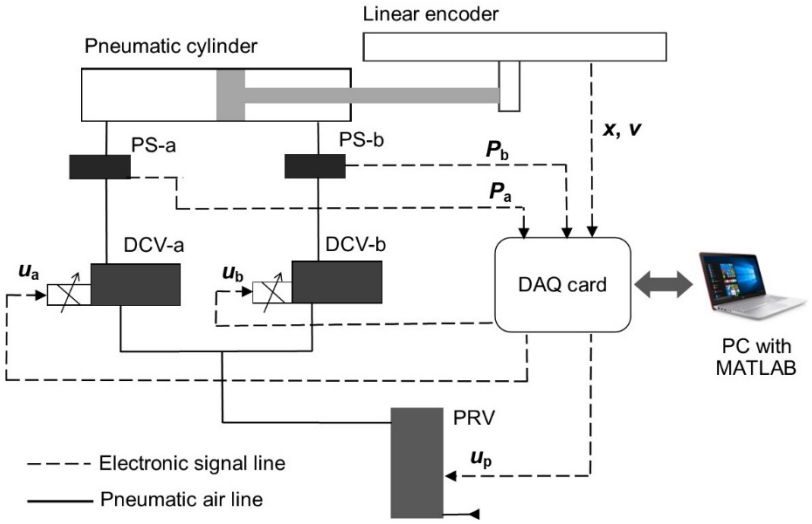


Figure 2. Proposed experimental setup

How much pneumatic cylinder force (F_p) is generated during pressure application is calculated in the "F_p calculation block" according to D_p, D_r, P_a and P_b values. During the experiments, the determination of the maximum F_p value is determined in the "Maximum static friction force estimation algorithm" block, using the Stateflow tools. The data obtained in this section are classified as extension or retraction direction data according to the "Direction" parameter by means of the "Friction force data classification block" and recorded in file format for later processing. In addition, the

total duration of the experiment (T_{sim}) taken to determine the maximum F_p or F_s force in each experiment is calculated by measurements from graphs with using the MATLAB/Scope tools.

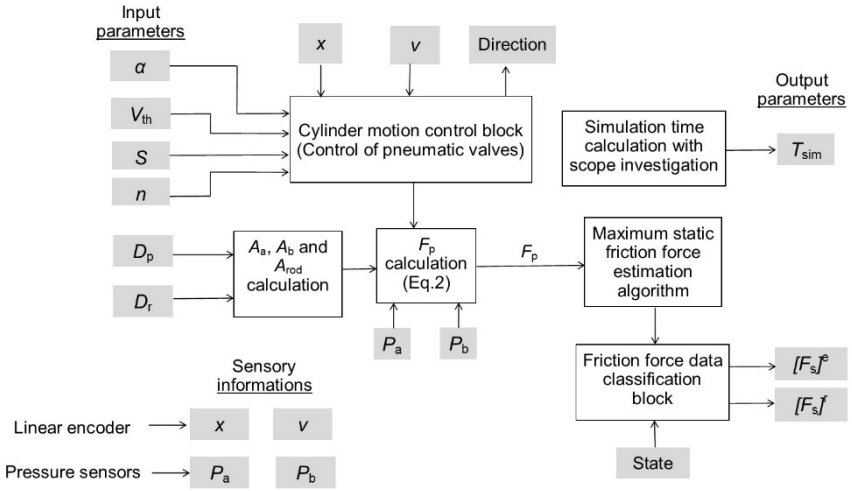


Figure 3. Measurement and control scheme

3. Experimental Results

In the experiments, the pressure increase rate (α) parameter has been examined up to a maximum value of 1 V/s. Because using the pressure increase rate values greater than 1 V/s value may affect the actual friction dynamics and negatively affect the results. As a result of some successive experiments, choosing the threshold speed (V_{th}) value too high prevented the DAQ card from detecting the instant of first movement since the pneumatic cylinder started to move already with a constant speed (v) that was smaller than specified V_{th} value. As a result of this phenomenon, the cylinder did not work according to the proposed automation algorithm and no results were obtained. Therefore, the threshold speed parameter (V_{th}) is limited in the range of 0.001 and 0.1 m/s.

In each experiment, the total duration of the experiment (T_{est}) corresponds to the time until the pneumatic cylinder pulls itself to its home position after measuring the static friction force at n points in both directions. As seen in Fig. 4, a total of 2n experiments are carried out such that n in the extension direction and n in the retraction direction. An experiment cycle is represented with a rectangular dashed box in Fig. 4a and is shown in detail in Fig. 5. The pressure increase rate (α) parameter corresponds to the slope of the u_p signal sent to the PRV valve shown in Fig. 5a, which is also directly proportional to the pneumatic force (F_p) increase rate (Fig. 5b). In Fig. 5a, t_a time indicates the time when the u_p signal is started to be sent to the PRV, while the t_d time corresponds to the time when the threshold speed V_{th} is captured and the u_p signal is cut off. At the instant of t_d the F_s parameter is detected and recorded.

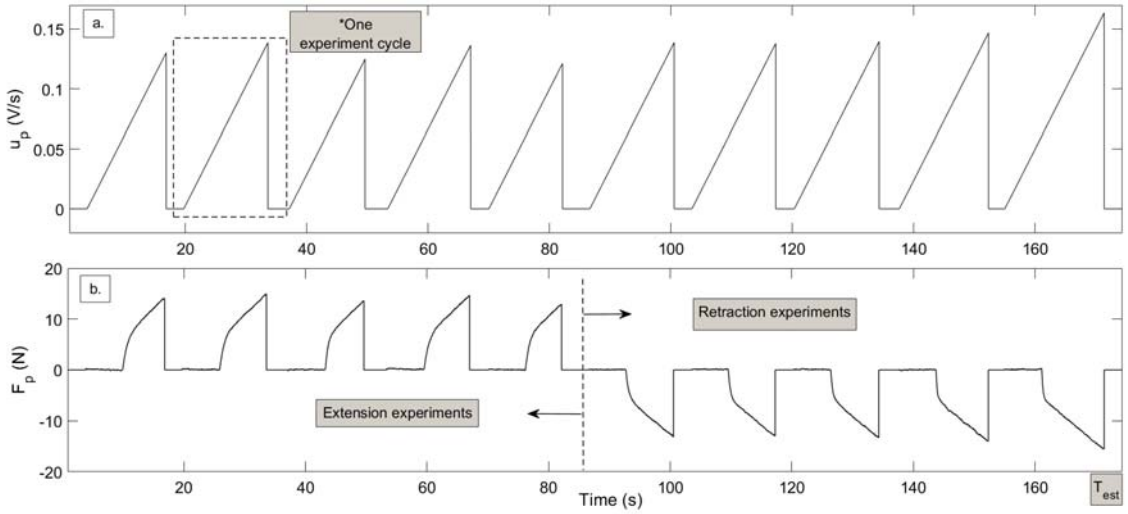


Figure 4. u_p and F_p graphs versus time (α=0.01 V/s and V_{th}=0.01 m/s)

Linear speed versus time graph of the pneumatic cylinder in the incremental pressure sending stage is shown in Fig. 6. In Fig. 6, the instant of first movement initialization of the piston is clearly understood by the sudden jump in linear speed. The V_{th} value used in the automation algorithm (V_{th}=0.01 m/s) is also clearly indicated on the graph. Fig. 6 shows that even if the pneumatic air sent to the pressure chambers of the cylinder is interrupted when the linear speed of the cylinder (v) reaches V_{th} value, the speed does not reset (v=0) suddenly and cylinder continues to move even if a little. Although this clearly reveals the nonlinear characteristics of pneumatic systems, it does not prevent the acquisition of the correct friction data. Because when the pneumatic cylinder just starts to move, the F_p value decreases as in Fig. 5b, and before that, the F_s value is determined at the maximum point.

Based on the limitations and measurements explained, the pneumatic cylinder was examined in terms of the static friction force according to the proposed algorithm. Firstly, to understand how the pressure increase rate affects the friction results, different pressure increase rates were tested by keeping the threshold speed value at a constant value (V_{th}=0.01 m/s) and the results were tabulated in Table 2. Then, based on these results, the different V_{th} values were tested by keeping the value of the pressure increase rate constant (which gave the highest static friction force, F_s, in Table 2), and this time the effect of the threshold speed parameter on the results was examined and interpreted (Table 3).

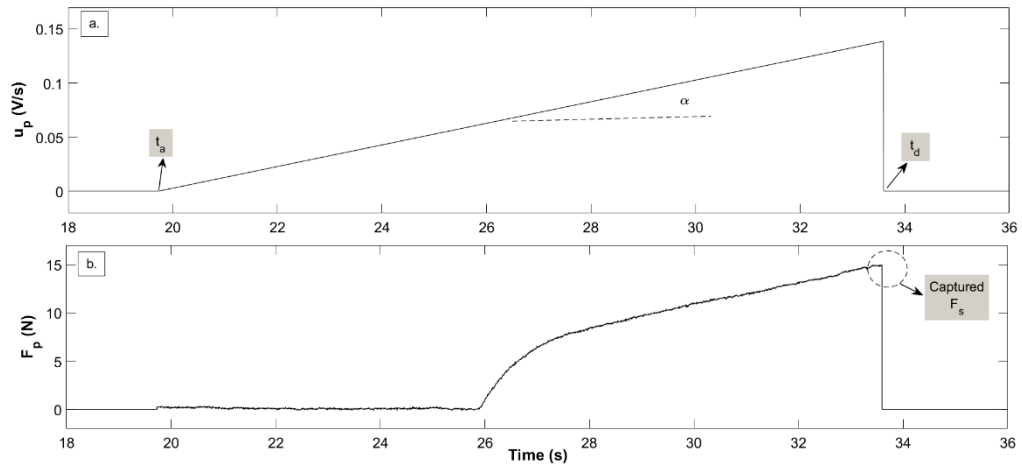


Figure 5. u_p and F_p versus time graphs

(α=0.01 V/s and V_{th}=0.01 m/s)

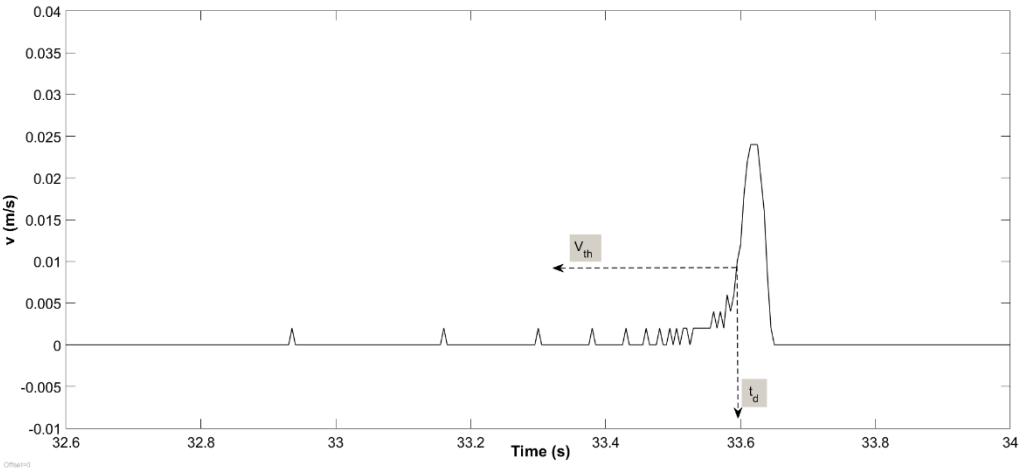


Figure 6. Linear speed (v) of pneumatic cylinder

(α=0.01 V/s and V_{th}=0.01 m/s)

Table 2 Investigation of α value at V_{th} = 0.01 m/s [n=5]

α (V/s)	**V_{th}** (m/s)	**$[F_s]^e$** (N)	**$[F_s]^r$** (N)	**T_{est}** (s)
0.0008	0.01	14.534	-14.869	1756.77
0.001		15.100	-15.550	1453.18
0.0025		14.575	-15.318	616.030
0.005		14.484	-14.586	322.365
0.01		13.700	-14.178	177.810
0.025		13.200	-12.928	97.310
0.05		12.480	-12.60	67.530
0.075		12.201	-12.21	59.905
0.1		12.072	-11.500	57.155
0.2		11.236	-11.570	48.235
0.5		10.411	-10.610	43.215
1		10.999	-10.070	42.605

Table 3 Investigation of V_{th} value at α=0.001 V/s [n=5]

α (V/s)	V_{th} (m/s)	$[F_s]^e$ (N)	$[F_s]^r$ (N)	T_{est} (s)
0.001	0.001	11.833	-10.670	1049.55
	0.0025	14.586	-14.420	1393.79
	0.005	14.136	-15.627	1419.64
	0.01	14.071	-15.026	1502.41
	0.025	14.983	-15.246	1472.75
	0.05	14.732	-15.525	1486.17
	0.1	15.032	-15.565	1468.62

The static friction force (both $[F_s]^e$ and $[F_s]^r$) values obtained according to the determined pressure increase rates (α) were also graphically presented (Figs. 7a and 7b). As clearly seen in Figs. 7a and 7b, different values of the α parameter show similar behavior as well as given similar friction results in both directions of cylinder, and the maximum F_s value is obtained at α=0.001 V/s.

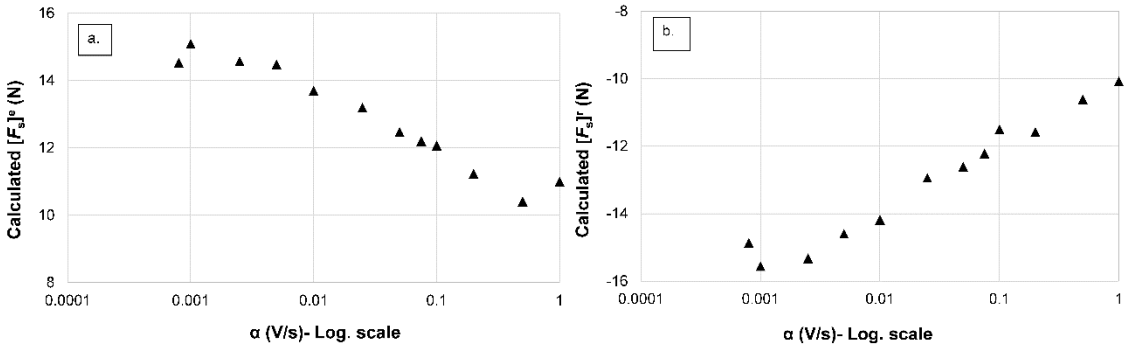


Figure 7. α and F_s relation graphs

(a. Extension, b. Retraction direction)

4. Conclusions

In this study, it was examined to what extent the estimation of static friction force in pneumatic cylinders depends on the applied pressure increase rate (α). Also, since pneumatic cylinders exhibit a high level of adhesion, it is obvious that speed data should be used as a benchmark to determine whether they have switched to pure sliding motion or not. Likewise, the effect of the threshold speed (V_{th}) value on the correct detection of motion onset (transition to pure sliding mode) as well as on the estimated static friction forces were shown.

When the results in Table 2 were examined, the pressure increase rate (α) parameter had a significant effect on the calculated static friction force. When the α parameter was increased, the predicted static friction force (F_s) in both directions and experiment durations (T_{est}) were decreased significantly. In fact, the most appropriate value for the pressure increase rate would be the value that calculates the maximum

friction force as soon as possible resulting in low experiment duration (T_{est}). Initially, the value of α=0.01 V/s was used as the starting point and then lower values were tested (0.0008≤α≤0.01 V/s). It was investigated whether the values always showed an increasing trend. From Figs. 7a and 7b, the minimum value of α=0.001 V/s results the highest static friction force (F_s) and it is not recommended to assign values lower than 0.001 V/s, because of both very high estimation durations and the decreasing tendency of the detected static friction forces. Then, values higher than α=0.01 V/s were tried (0.01≤α≤1 V/s) and the results were interpreted. As a result, it has been observed that the increase in the pressure increase rate caused a decrease in friction forces and experiment durations up to a certain point, and after this point the effect on the results decreased. Therefore, in order to obtain a more accurate static friction force, it will be suitable to use a value of α=0.001 V/s even if the experiment duration is long.

In order to examine the effect of the threshold speed (V_{th}), different threshold speed values were tested by keeping the value of α=0.001 V/s constant. At very small threshold speed values (V_{th}≤0.001 m/s), the control system perceived small position changes as motion onset and caused the detection of smaller static friction force results, as it sent the wrong signal to the automation algorithm. Between 0.0025≤V_{th}≤0.05 values, it was recognized that both the estimated F_s parameter and the T_{est} parameter did not change much. At large threshold speed values (V_{th}≥0.1 m/s), the pneumatic cylinder started to move at lower speeds and made it impossible to detect the onset of motion. Hence, the automation algorithm worked improperly. Therefore, it is recommended not to use threshold values higher than 0.1 m/s. Therefore, it will be more suitable to use the value of V_{th}=0.0025 m/s due to its proximity to the maximum value of F_s result found in the previous step.

The recommended values in this study were suggested only for a certain size and type of the pneumatic cylinder. These values may also vary according to pneumatic cylinder. This study does not suggest the recommended values (α=0.001 V/s and V_{th}=0.0025 m/s) for any other pneumatic cylinders. Instead, the study emphasizes that the static friction forces of the pneumatic cylinders vary according to the pressure increase rate and threshold speed values. The proposed algorithm can be applied to the other double acting pneumatic cylinders and their proper α and V_{th} parameters can be found for accurate static friction estimations.

Acknowledgement

This study is funded by Çukurova University- Engineering Faculty and BAP coordination (Project Code: FBA-2018-10858).

References

- Andrighetto, P. L., Valdiero, A. C. and Carlotto, L. (2006) 'Study of the friction behavior in industrial pneumatic actuators', ABCM Symposium Series in Mechatronics, 2(2005), pp. 369–376.
- Dağdelen, M. and Sarıgeçili, M. İ. (2019) 'Development of a Test Apparatus for Estimation of Friction Parameters at Linear Pneumatic Cylinders', Çukurova

University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture, 34(3), pp. 131-141.

- de Wit, C. C. et al. (1995) 'A New Model of Control Systems with Friction', IEEE Transactions On Automatic Control, 40(3), pp. 419–425.
- https://www.mathworks.com/products/stateflow.html (Accessed in February 2021.
- Kosari, H. and Moosavian, S. A. A. (2015) 'Friction compensation in a pneumatic actuator using recursive least square algorithm', 2015 Australian Control Conference, AUCC 2015. Engineers Australia, pp. 81–86.
- Lafmejani, A. S., Masouleh, M. T. and Kalhor, A. (2016) 'An experimental study on friction identification of a pneumatic actuator and dynamic modeling of a proportional valve', 4th RSI International Conference on Robotics and Mechatronics, ICRoM 2016, pp. 166–172. doi: 10.1109/ICRoM.2016.7886840.
- Liu, Y. F. et al. (2015) 'Experimental comparison of five friction models on the same test-bed of the micro stick-slip motion system', Mechanical Sciences, 6(1), pp. 15–28. doi: 10.5194/ms-6-15-2015.
- Nouri, B. M. Y. (2004) 'Friction identification in mechatronic systems', ISA Transactions, 43(2), pp. 205–216. doi: 10.1016/s0019-0578(07)60031-7.
- Tran, X. B. and Yanada, H. (2013) 'Dynamic Friction Behaviors of Pneumatic Cylinders', Intelligent Control and Automation, 04(02), pp. 180–190. doi: 10.4236/ica.2013.42022.

Evaluation of Cracking Pressure Ratio at Proportional Directional Control Valves for Different Valve Control Signals and Supply Pressures

Mustafa Dağdelen; Mehmet İlteriş Sarigeçili
Çukurova University, Mechanical Engineering Department, ADANA
mdagdelen@cu.edu.tr; msarigecili@cu.edu.tr

Abstract: In this study, the determination of cracking pressure ratio which is important in pneumatic proportional directional control valves was discussed. MPYE-5 series proportional directional control valve, widely used in precision pneumatic control applications, was examined at different valve control signals and supply pressures, and the cracking pressure ratio parameter was mapped depending on these two different operating conditions. In order to quickly determine cracking pressure ratio, the valve parameter determination methods mentioned in previous studies were automated and the cracking pressure ratio value was determined quickly. As a result of the study, it has been suggested that the valve has quite different cracking pressure ratio values in small valve openings (close to the middle position) and this variability should be taken into account in precision control applications. In addition, it has been concluded that the supply pressure also affects the cracking pressure ratio value. The results obtained have been presented graphically and these results have been intended to be a reference for future pneumatic precision control applications.
Keywords: Pneumatics, Proportional directional control valve, Cracking pressure ratio

1. Introduction

Although pneumatic systems offer many advantages, they contain nonlinear features in their nature (Saravanakumar et al., 2017; Ali et al., 2009). While the friction forces in these systems are one of the nonlinear properties, on the other hand, the directional control valves (whether solenoid or proportional), which are the main control element used in directing the compressed air, also exhibit nonlinear flow behavior. Therefore, developing better models of control valves is the key point in designing high performance control algorithms.

Control algorithms in pneumatic systems are based on the control of mass flowrate ($\dot{m}$) of pressurized air (Xiangrong and Goldfarb, 2007; Richer and Hurmuzlu, 2000). As shown in Eq.1, the mass flowrate is expressed with the valve's discharge coefficient (C_d), the valve orifice area (A_u) varying according to the control signal, a flow function (ω), and additionally the upstream pressure (P_u), upstream temperature (T_u) and flow constant (C_f) that are considered constant during the operation of the system. The upstream-downstream parameters defined with respect to the different directions for the filling and discharging states. For the filling state, the air on the supply side of the valve defines the upstream parameters and the air on the chamber side define downstream parameters. In the discharging state, the air on the chamber side of the valve becomes the upstream parameters and the air on the atmosphere side become downstream.

$$\dot{m} = A_u * C_d * C_f * \frac{P_u}{\sqrt{T_u}} * \omega(P_r) \quad (1)$$

In the pneumatic valve modeling studies, it was stated that the flow behavior in proportional valves does not fit the classical compressible flow model (Saleem et al., 2017) and it was stated that the improved flow function, $\omega(P_r)$, should be preferred in order to use proportional directional control valves in precision control applications (Harris et al., 2012). The improved flow model is shown in Eq. 2. In this equation, b determines the critical pressure ratio, α determines the subsonic index parameter (a kind of shape factor in flow curve) and a determines the cracking pressure ratio. The critical pressure ratio (b) indicates at what value the flow pattern changes from choked (A region in Fig. 1) to the subsonic region (B region in Fig. 1). P_r expresses the ratio of the downstream to the upstream pressure during filling or discharging states ($P_r = P_d/P_u$).

$$\omega(P_r) = \begin{bmatrix} 1 & P_r \leq b \quad choked\ flow \\ \left[1 - \left(\frac{P_r - b}{a - b}\right)^2\right]^{\alpha} & P_r > b \quad subsonic\ flow \end{bmatrix} \quad (2)$$

The cracking pressure ratio value (a) indicates at what downstream/upstream pressure ratio the pneumatic air flow stops. Normally, this value is accepted as a=1 in most studies (Arbab and Najafi, 2014). That is, the flow is completed when the air pressure in filled volume (downstream pressure, P_d) is equal to the supply pressure (upstream pressure, P_u). However, it is quite evident that this value may vary in different operating conditions (valve openings and supply pressure levels) as a result of the short-repetitive experiments on the valve as well as when the results obtained in some previous studies (Van Der Merwe et al., 2013; Rad et al., 2014) are taken as reference.

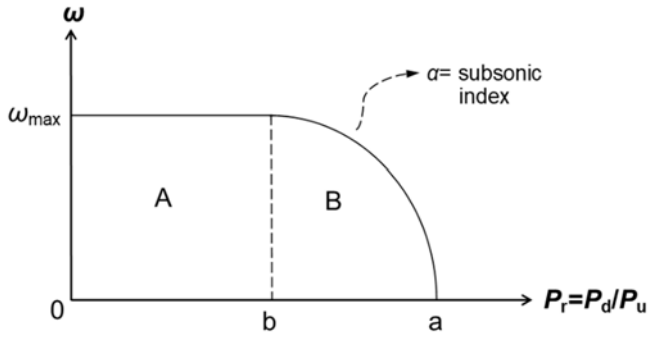


Figure 1. Flow function curve (A-choked flow; B-subsonic flow)

Generally, the parameters of sonic conductance (C) and critical pressure ratio (b) for the calculation of the discharge coefficient C_d are specified in the manufacturer's catalog of the valve, while the discharge coefficient C_d parameter can be obtained by using some formulas available in the literature.

In this study, FESTO MPYE-5-1/8-HF-010-B proportional directional control valve which is widely used in precision pneumatic control applications has been studied for modeling. The value of C and b in the manufacturer's catalog of this valve are specified as 3.1 liters/s·bar and 0.26, respectively. The flow discharge coefficient is calculated as C_d=0.5507 by using the C value specified in the catalog and the appropriate formula

(Van Der Merwe et al., 2013). Knowing these parameters is still not sufficient for precision control applications, other important valve parameters (a, A_u and α) that constitute the flow function need to be determined. The cracking pressure ratio (a) must be determined first since, if the cracking pressure ratio is specified correctly the flow function will be defined correctly as clear in Fig. 1. Therefore, correct modeling of the valve flow function depends significantly on the correct determination of the cracking pressure ratio at different operating conditions.

Van Der Merwe et al. (2013) stated that the cracking pressure ratio differs at each valve operating signal (different valve openings) and the experiments in the study were carried out at only P_s=7 bar absolute pressure. Also, it can be easily predicted that each valve will have different cracking pressure ratio values due to the changes in its flow pattern and size. In addition, it has not been stated in previous studies whether the supply pressure (P_s) will affect the cracking pressure ratio or not. Therefore, with this proposed study, it is aimed to eliminate the lack of these information and an automatic estimation algorithm has been developed by using MATLAB/Simulink and Stateflow to determine the cracking pressure ratio (a) in a quick and easy way.

In the following sections, the experimental setup and proposed method will take place in section 2, the experimental results will be presented in section 3, and finally, the conclusions part will be in section 4.

2. Experimental Setup and Proposed Method

Generally, in valve modeling methods, the air outlet port of the valve to be modeled is connected to a constant volume vessel and the pressure-time variation (P-t) of the vessel is examined at different valve openings (Au) to determine the parameters of a, Au and α. If the valve is to be tested without disassembling the pneumatic assembly instead of using a constant volume vessel the pneumatic cylinder is locked in its end position (fully extended or retracted) and a constant volume condition is ensured for testing. In this study, pneumatic cylinder's own chamber was used to provide constant volume.

The experimental setup used in this study is shown in Fig. 2. In the experimental setup, there exist a pneumatic cylinder (25X300 mm), a proportional directional control valve to be tested (FESTO MPYE-5-1/8-HF-010-B), a pressure regulating valve (FESTO VPPM-6L-L-1-G18-0L10H-V1P), two 5 VDC analog output pressure sensors (S-1 and S-2), a data acquisition and control card (QUANSER Q8 USB) and a computer (PC). The pneumatic air is represented by the solid line, while the electronic signal line is represented by the dashed lines. The u_1 and u_2 signals refer to the control signals output from the control card. While u_1 signal controls the proportional pressure regulator (PRV) and provides different supply pressures, u_2 signal controls the proportional directional control valve (DCV) to obtain different valve openings (A_u). In the range of u_1=0-10 V control signal, PRV can provide 0-10 bar relative air pressure. On the other hand, DCV can be controlled between 0-10 V. According to the provided catalog data by manufacturer, when this valve is at fully closed position at u_2=5 V (air flow stops at ports 2 and 4), the pressurized air flow is provided through port 2 for control signals between u_2=0-5 V whereas for control signals between u_2=5-10 V, the pressurized air flow is sent through port 4. The valve was not fitting to its catalog data

very well and it was not fully closing at exactly 5 V by looking at the results around $4.2 \leq u_2 \leq 5.8$ signals. The valve closed slightly below or above u_2=5 V.

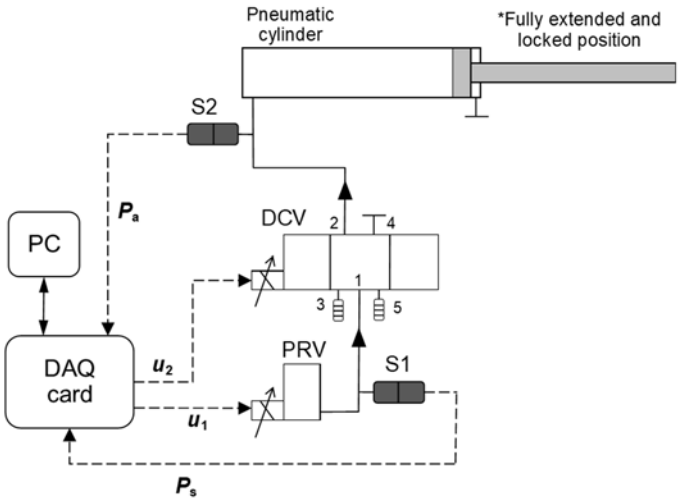


Figure 2. Experimental setup

Determination of cracking pressure ratio is a labor-intensive process since it will be specified at each valve control signal (u_2) and supply pressure (P_s). Therefore, in order to eliminate the calculation load and to determine cracking pressure ratio quickly under the different operating conditions, the methods for the correct determination of the cracking pressure ratio are specified in the following sections (Section 2.1 and 2.2). These methods are followed with the designed automation algorithm respectively.

First of all, it should be determined which air outlet port (2 or 4) of the valve will be examined. While the port to be examined is connected to the pneumatic cylinder by air pipes (Fig. 2), the other port should be blocked and disconnected from the outside. The air piping distance should be kept short in order to prevent pressure losses. In this study, since only the port 2 of the valve will be examined, the port 2 is connected to the pneumatic cylinder and the port 4 is blocked. The u_1 value is set to a certain value to adjust supply pressure (P_s) to be examined. Then, proposed steps (2.1 and 2.2) for filling and discharge states of the relevant port are performed separately.

2.1. Determining the Cracking Pressure Ratio in the Filling State

The cracking pressure ratio in filling state is examined by selecting different control signals each time with specified signal step in the range of u_2=0-6 V at specified supply pressure. In this state, the downstream pressure is the cylinder pressure (P_d=P_a), while the upstream pressure is the supply pressure (P_u=P_s). At each set value of u_2 signal, when the pressure in cylinder (P_a) reaches a constant value ($\dot{P}_a = 0$), the maximum pressure ratio (P_a/P_s) is calculated and recorded as the cracking pressure ratio for relevant u_2 signal. When the calculation is completed, the pneumatic air inside the cylinder chamber is discharged and equalized to the atmospheric pressure (P_a= P_{atm}=1 bar) in order to be able to examine the next valve control signal, thus making the system suitable for the next filling test. This process is repeated for specified supply pressures.

2.2. Determining the Cracking Pressure Ratio in the Discharge State

In order to calculate the cracking pressure ratio in the discharge state of the relevant port, firstly at least % 98 of the specified supply pressure (P_s) is compressed into the cylinder chamber (This is because the cracking pressure ratio is not exactly 1). In this state, the downstream pressure will be the atmospheric pressure (P_d=P_{atm}) and the upstream pressure will be the pressure of cylinder chamber (P_u=P_a). After that, different control signals is selected between u_2=4-10 V each time with specified signal step. At each value of u_2, when the air pressure becomes constant ($\dot{P}_a = 0$) during discharging, the maximum pressure ratio (P_{atm}/P_a) is calculated and recorded as the cracking pressure ratio value for relevant u_2 signal. This process is repeated for each specified supply pressure and the cracking pressure ratio experiments ends for the port being inspected.

3. Experimental Results

The proposed method was applied on the tested proportional valve for port 2. The valve control signal has been examined with 0.1 V signal steps for both the filling and discharge experiments. Also, for both the filling and discharge experiments, P_s=2-7 bar has been examined with 1 bar pressure steps. The example graphs obtained for pressure (P_a) and pressure change ($\dot{P}_a$ symbolized as P_{dot}) are shown in Figs. 3 and 4 for the case of P_s=5 bar absolute pressure. As can be seen from the example graphs, when the air pressure (P_a) in the cylinder becomes constant and the pressure change is zero ($\dot{P}_a = 0$), the appropriate signal is sent to the valve and the air in it is exhausted to the atmosphere (P_a=1 bar) and then a different u_2 signal value is tested with specified signal step. When all the experimental results obtained are evaluated, the cracking pressure ratio (a) curves for filling and discharge states are shown in Figs. 5 and 6, respectively.

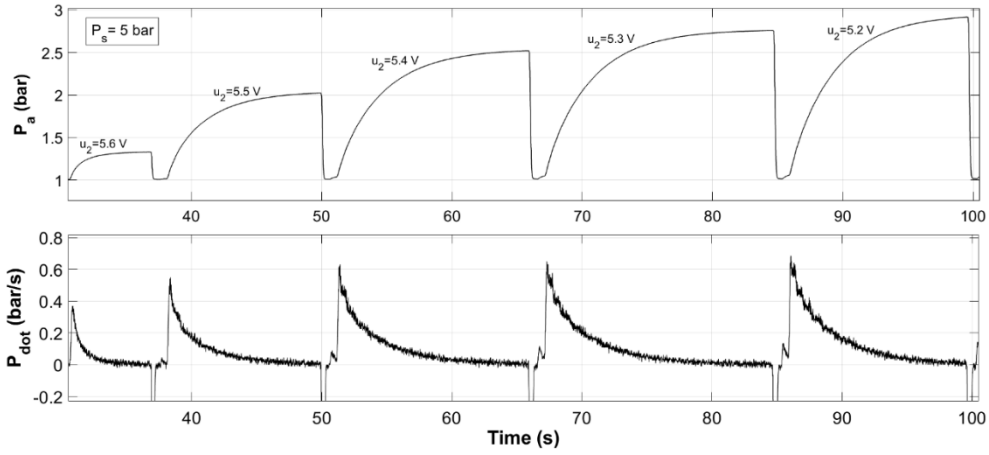


Figure 3. The pressure and pressure change rates

Filling state

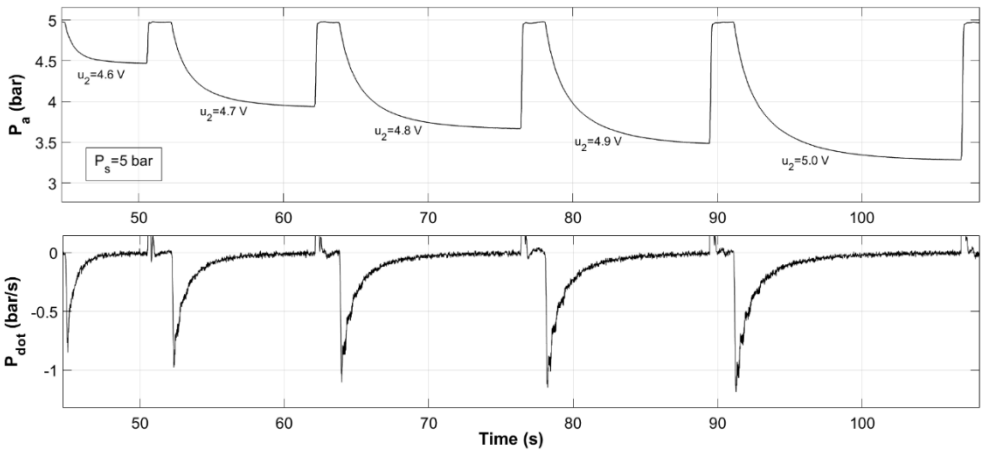


Figure 4. The pressure and pressure change rates

Discharge state

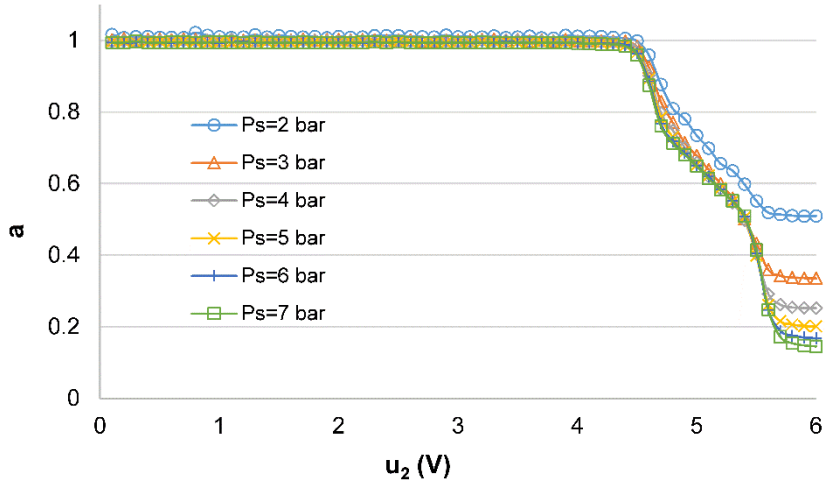


Figure 5. Cracking pressure ratio as a function of u_2 and P_s

Filling state

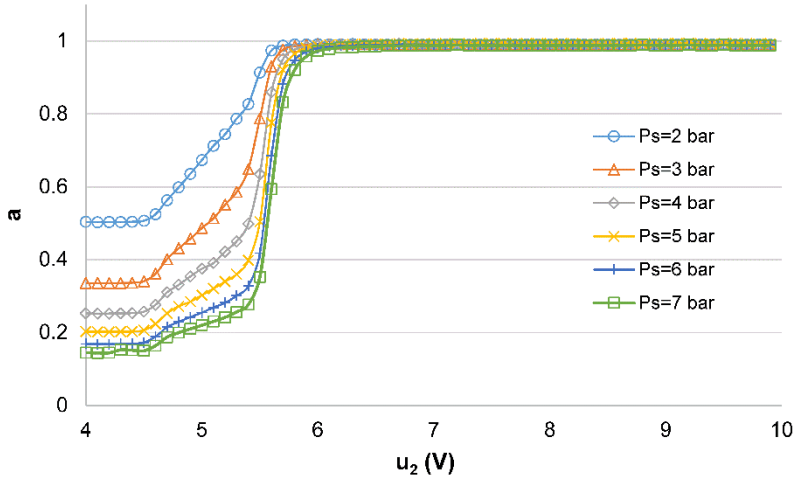


Figure 6. Cracking pressure ratio as a function of u_2 and P_s

Discharge state

4. Conclusions

The proposed method was applied to the tested proportional valve under different operating conditions (valve control signal and supply pressure). It was observed that the cracking pressure ratio value exhibited rather nonlinear behavior in certain ranges of the valve control signal. As a result, it is obvious that the cracking pressure ratio value is not 1 for all operating conditions of the valve.

It was verified that cracking pressure ratio remained constant around 1 in the range of $0 \leq u_2 \leq 4.5$ V in the filling state of port 2. However, the cracking pressure ratio displayed quite nonlinear behavior in a wide signal range, such as $4.5 \leq u_2 \leq 5.7$ V, and took values varying in the range of $0.145 \leq a \leq 1$ depending on the operating conditions (u_2 and P_s) (Fig. 5). On the other hand, when the discharge state of the relevant port was examined, it took values around 1 in the range of $5.9 \leq u_2 \leq 10$ V control signal. However, in the range of $4.5 \leq u_2 \leq 5.9$ V control signal, similar to the filling state, it took values varying between $0.145 \leq a \leq 1$ (Fig. 6). As conclusion, it can be stated that the cracking pressure ratio in the developed flow model is not 1 in all conditions. The cracking pressure ratio exhibits a nonlinear behavior and it takes small values especially at small valve openings ($4.5 \leq u_2 \leq 5.9$ V).

The results in this study were performed for only one air outlet port (2) of a particular valve (MPYE-5-1/8-HF-010-B). If the complete cracking pressure ratio mapping of the valve is required, it is necessary to examine the other air outlet port (4) with the same method. This study aims to determine only the cracking pressure ratio of the valve according to different operating conditions. The results obtained from this study can be used to determine correctly the other valve parameters (A_u and α) for precision control applications.

Acknowledgement

This study is funded by Çukurova University Engineering Faculty and ÖYP unit.

References

- Ali, H. I. et al. (2009) ‘A review of pneumatic actuators (modeling and control)’, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 3(2), pp. 440–454.
- Arbab, N. H., & Najafi, F. (2014) ‘Stability and performance of pneumatic actuators in impedance control’, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part I: Journal of Systems and Control Engineering, 228(7), pp. 476–485. https://doi.org/10.1177/0959651814527076
- Harris, P. G., O’Donnell, G. E. and Whelan, T. (2012) ‘Modelling and identification of industrial pneumatic drive system’, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 58(9–12), pp. 1075–1086. doi: 10.1007/s00170-011-3447-7.
- https://www.festo.com/cat/en-gb_gb/data/doc_ENUS/PDF/US/MPYE_ENUS.PDF (Accessed in April 2021)

- Rad, C. R. et al. (2014) 'Parameter identification and modeling of a pneumatic proportional valve with applicability in control design of servo-pneumatic systems', Applied Mechanics and Materials, 658, pp. 700–705. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.658.700.
- Richer, E. and Hurmuzlu, Y. (2000) 'A high performance pneumatic force actuator system: Part I—nonlinear mathematical model', Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control, Transactions of the ASME, 122(3), pp. 416–425. doi: 10.1115/1.1286336.
- Saleem, A., Al Ratrout, S. and Wong, C. B. (2017) 'Nonlinear component-based modelling and hardware-in-the loop simulation of servo-pneumatic systems', International Journal of Modelling, Identification and Control, 28(1), pp. 40–57. doi: 10.1504/IJMIC.2017.085297.
- Saravanakumar, D., Mohan, B. and Muthuramalingam, T. (2017) 'A review on recent research trends in servo pneumatic positioning systems', Precision Engineering. Elsevier Inc., 49, pp. 481–492. doi: 10.1016/j.precisioneng.2017.01.014.
- Van Der Merwe, J., Muller, J. H. and Scheffer, C. (2013) 'Parameter Identification and Evaluation of a Proportional Directional Flow Control Valve Model', Journal, of the South African Institution of Mechanical Engineering, 29(September), pp. 18–25. Available at: http://www.saimeche.org.za.
- Xiangrong, S. and Goldfarb, M. (2007) 'Simultaneous force and stiffness control of a pneumatic actuator', Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control, Transactions of the ASME, 129(4), pp. 425–434. doi: 10.1115/1.2745850.

Kürlenme İşleminin Kompozit Yapıların Doğal Frekansı Üzerine Etkisi

Şeyma İnce ve Hasan Öztürk
Makina Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca, İzmir
seyma.ince@ogr.deu.edu.tr, hasan.ozturk@deu.edu.tr

Özet: Kompozit malzemeler uzay ve savunma sektörlerinde sıklıkla tercih edilirler. Bu tür yapılar için çok sayıda üretim metodu geliştirilmiştir. Filaman sargı metodu ile çalışmaya konu olan silindirik yapılar üretilir. Sarım düzeni parçadan beklenen mekanik özellikleri sağlamada büyük önem taşır. Matrisi oluşturan reçine ve fiber belirlenen sarım düzeninde sarıldıktan sonra ısıl işleme tabi tutulur. Bu işlem reçineyi oluşturan polimerlerin arasındaki kimyasalların oluşumu için gereklidir. Bu çalışmada fiber takviyeli kompozitlerin kürlenme sıcaklıklarının oluşan yapının doğal frekansı üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Cam fiber ve epoksi reçine kullanılarak filaman sargı tekniği ile numuneler üretilmiştir. Kürlenme sıcaklığı parametresi için üreticinin önerdiği sıcaklık zaman döngüsü referans alınmıştır. Referans sıcaklığın alt ve üst seviyeleri kullanılarak kürlenme işlemleri yapılmıştır. Üretilen numuneler iki ucu serbest olacak şekilde test düzeneğine asılmıştır. Birim impuls verilerek doğal frekansları tespit edilmiştir. En yüksek doğal frekansa üreticinin belirlediği referans sıcaklıkta kürlenen ürünlerin sahip olduğu gözlemlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Doğal frekans, Reçine, Kompozit, Filaman sarım, Kürlenme

1. Giriş

Kompozit malzemelerin üretim parametreleri geleneksel malzemelere oranla daha karmaşıktır. Matris olarak kullanılan reçine ve yük taşıyan fiberler kompozit yapıyı oluşturur. Kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üretim esnasında fiberlerin reçine emme miktarına bağlıdır (Carlone,2015).

Polimer matrisli kompozit malzemelerin ana bileşeni olan reçinenin son halini alması için kürlenme işlemine tabi tutulur. Bu işlem polimer reçinenin bağlarının oluşması için gereklidir. Kürlenme sıcaklığı reçine üreticileri tarafından tavsiye edilmekle birlikte ürünün boyutlarına göre belirlenen tasarımsal bir faktördür. Yüksek sıcaklıklarda, polimer matrisli kompozitler daha iyi kimyasal özellikler gösterir ve çapraz bağlama miktarı artar (Aruniit,2012). Eğilme mukavemeti ve modülü, sıcaklığa maruz kaldıktan sonra ve fiber hacim oranındaki artışla artar (Furtos,2012). Sıcaklık ve sürenin artmasıyla malzemenin kırılgan hale geldiği de görülmüştür. Polimer matrisli cam fiberler, yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında çekme gerilimi altında olduğundan daha fazla kesme ve basma gerilimlerine dayanım gösterirler (Correia,2012) .

Kürlenme basıncını değiştirerek optimum bir kür döngüsü oluşturulması için yapılan çalışmalarda uygun basınç altında kürleme döngüsünün yaklaşık 1 saate kadar etkili bir şekilde kısaltabileceği görülmüştür. Sıcaklık gradyanlarının gözlemesiyle malzemedeki artık gerilme davranışı tespit edilip optimum gradyanlar seçilerek artık gerilmeler azaltılabilir (Liu,2006). Kompozit yapılarda laminelerin birleşimiyle laminantlar oluşur. Laminatlarda mukavemet ve sertlik kaybı, laminatın yumuşamasına bağlı olarak reçinenin cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıkta münferit elyaf fitilleri arasında yük paylaşımı eksikliğinden kaynaklanmaktadır (Chowdhury, 2009). Optimal kürlenme sıcaklığının üstünde yapılan çalışmalar mevcut olup bu sıcaklığın altındaki üretimlere dair bir çalışma bulunamamaktadır.

Kompozit silindirik kabukların doğal frekansları, yapının uzunluğunun artmasıyla azalır. Aynı geometri için, optimum temel frekans, iki ucu mesnetli olduğunda en yüksek ve iki ucu basit mesnetli yapı için ise en düşüktür. Bununla birlikte, en uygun temel frekansların, L / r oranı büyüdüğünde mesnet tiplerine daha az duyarlı olduğu görülmüştür (HU,1999).

Bu bildiride filaman sarım yöntemiyle üretilmiş silindirik kompozit malzemelerin kürleme işlemindeki sıcaklık parametresinin yapının birinci doğal frekansına olan etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı sıcaklık derecelerinde kürlenerek üretilen numunelerin doğal frekans testi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

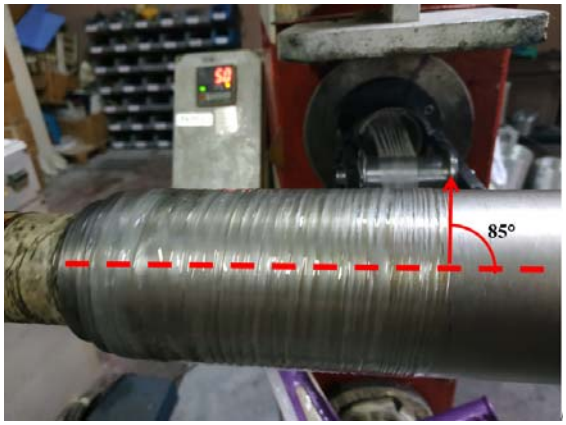
Polimer kompozitler fiber ve matristen oluşur. Fiber Üretim 8 adet cam fiber roving ile yapılmıştır. Her bir adet roving teli içerisinde 1200 adet fiber bulunur. Reçine sistemi için Huntsman Araldite MY740 reçine, Aradur HY918 sertleştirici ve DY062 sertleştirici kullanılmıştır.

Reçine banyosuna hazırlanan reçine karışımı eklenir ve bu karışımın viskozitesini kullanıma uygun seviyede tutmak için sürekli olarak ısıtılır. Cam rovingler birleşerek reçine banyosundan geçirilir. Reçine emdirilmiş elyaflar filaman sarım tekniğiyle mandrel üzerine sarılır. Mandrel kompozit parçanın son şeklini alabilmesi için kalıp görevi görür. Sarım işlemi tamamlanan ürün kürlenme için fırınlara konulur. Belirlenen kürlenme döngüsünde yapı olgunlaştırılır. Açık hava koşullarında soğuyan ürünler pres yardımıyla mandrelden ayrılır.



Şekil 1. Cam fiberler ve reçine banyosu

Filaman sarım tezgâhında silindirik geometriler üretilir. Çalışma prensibi torna tezgâhına benzerdir. Mandrel kendi ekseninde dönerken fiberlerin bulunduğu başlık mandrel ekseninde hareket ederek sarım işlemini gerçekleştirir. Bu tezgâhlarla basınçlı kaplar da üretilebilmektedir. Bu çalışmada sarım açısının seçilmesinde basınçlı kaplar için eksenel bir basma kuvveti yükleme durumuna göre en uygun sarım açısı olarak gösterilen 85 açısı kullanılmıştır. (Hamed,2006) Şekil 3'te görüldüğü gibi açının referans alındığı düzlem mandrelin ekseni olarak kabul edilir.



Şekil 14. Filaman sarımı ve sarım açısı

Deney numuneleri 72 mm çapındaki mandrele sarılmıştır. [85/-85/85] derece açı konfigürasyonu ile 2.9 mm et kalınlığına ve 300 mm boyuna sahip numuneler elde edilmiştir. Çalışma için ayrı ayrı 90°C, 120°C ve 140°C kürlenme çevrimleri uygulanmıştır. Reçine üreticilerinin önerdiği kürlenme çevrim sıcaklığı 120°C'dir. 120°C'de 3 saat kürlendirilmiş numune referans ürün olarak alınmıştır. 90°C sıcaklık referansa göre az kürlenmiş, 140°C ise fazla kürlenmiş olarak kabul edilmiştir.

Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek için klasik laminasyon teorisi kullanılır. Laminasyon teorisinde kompozit yapıyı oluşturan katmanların ortotropik ve homojen oldukları kabulü yapılır. Mühendislik özellikleri yüksek ürünlerin reçine miktarı elyafa oranla daha azdır. İleri kompozit malzemelerde en az %60 elyaf reçine oranı sağlanır. Reçineler elyaflara göre daha az mukavimdirler. Kompozit yapıda matris görevi görürler ve yükü elyaflar arasında iletirler. Deney için kullanılan malzeme verileri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Malzeme Verileri

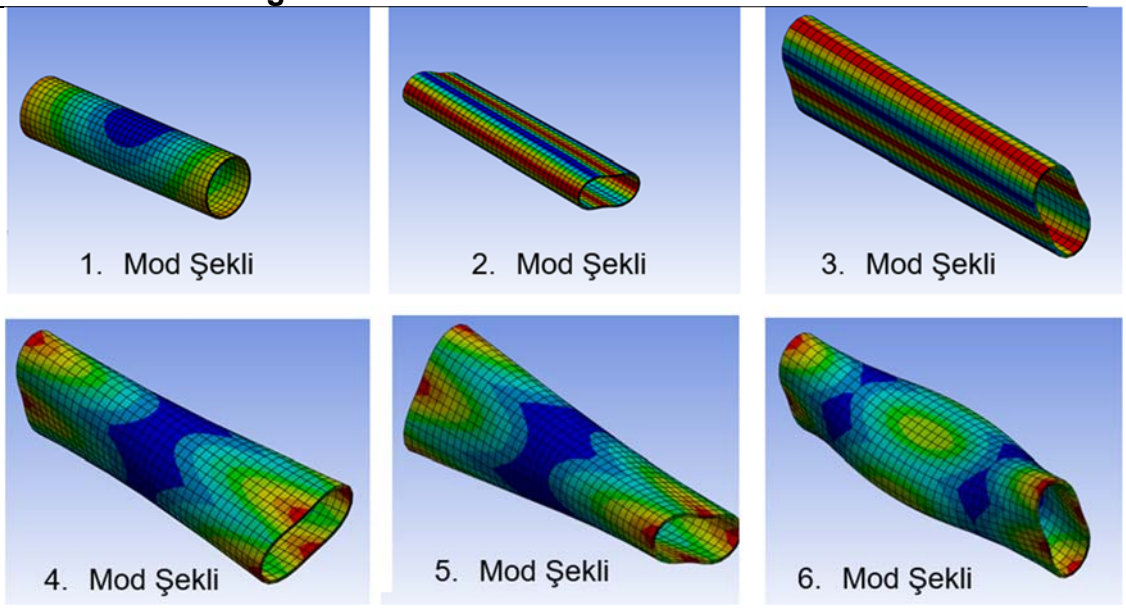
Malzeme Özellikleri	
Yoğunluk (kg/m^3)	2
Elastisite Modülü E_1 (Gpa)	43
Elastisite Modulus E_2 (Gpa)	8.9
Major Poisson Oranı v_{12}	0.27
Minor Poisson Oranı v_{21}	0.06

ANSYS programı kullanılarak sonlu elemanlar yöntemiyle silindirik kompozit yapı modellenmiştir. Programda, kürlenme sıcaklığı parametresinin etkisinin modellenemediği için karşılaştırma amaçlı doğal frekans analizi yapılmıştır. Yapının ilk 6 doğal frekans sonucu Tablo 3'te ve mod cevapları Şekil 3'te verilmiştir.

Tablo 2. ANSYS Doğal Frekans Analizi Sonuçları

Doğal Frekans Sonuçları	
1. Doğal Frekans	1038,7 Hz
2. Doğal Frekans	1066 Hz
3. Doğal Frekans	1131,1 Hz
4. Doğal Frekans	1169,4 Hz
5. Doğal Frekans	1770,7 Hz

6. Doğal Frekans	1719 Hz



Şekil 3. Mod Şekilleri

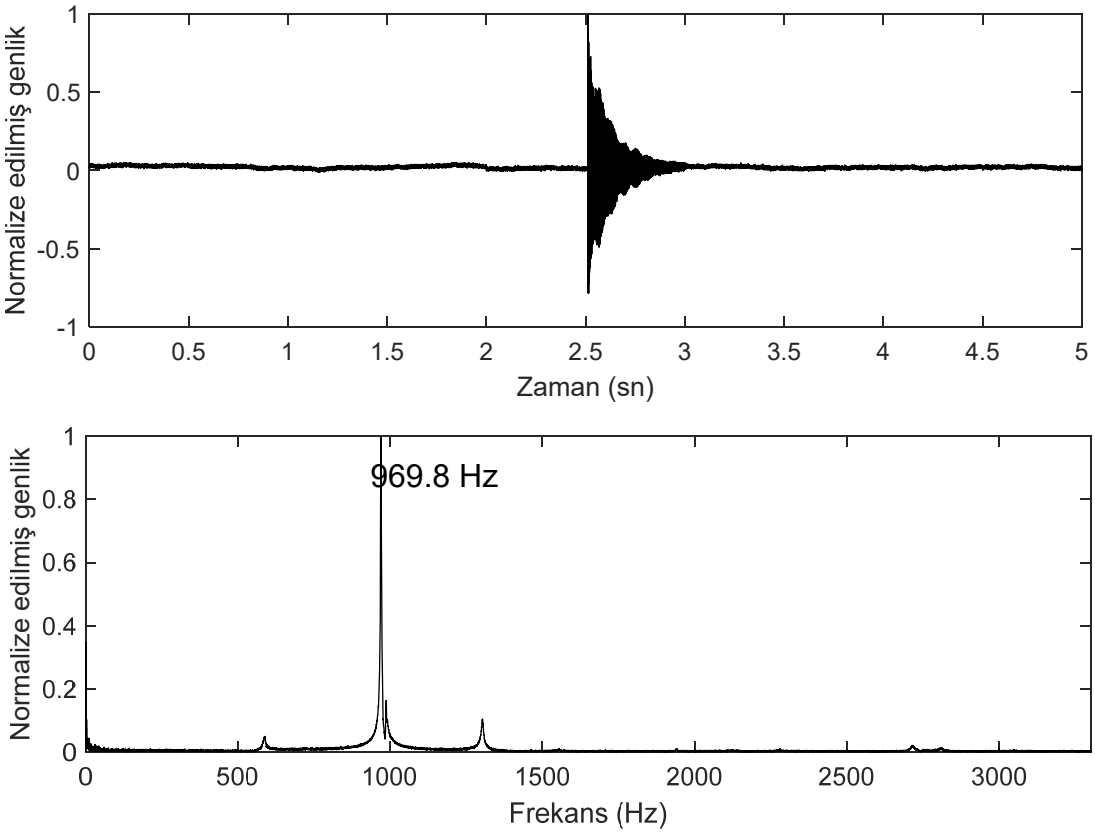
Numuneler test düzeneğine serbest olarak asılmıştır. Silindirik kompozit parçanın serbest titreşim cevabı, Şekil 4'te verilen test düzeneği kullanılarak ölçülmüştür. Titreşim sinyalleri, PCB 086C01 tipi bir darbeli çekiç vasıtayla oluşturulmuş olup bu sinyaller, Şekil 4'te gösterildiği gibi üç adet PCB 352A24 tip ivmeölçer kullanılarak tespit edilmiştir. İvmeölçerlerin her biri 100 mV/g hassasiyete ve 0,8 g ağırlığa sahiptir. 0,4-12000 Hz aralığında titreşim ölçümleri için uygundur. İvmeölçerlerden elde edilen tüm titreşim sinyalleri, 15000 Hz'de örneklenmiştir ve Şekil 4'te görüldüğü gibi, bir NI PXI 4496 (National Instrument'in bir ürünüdür.) veri toplama sistemi ve LabVIEW yazılımı kullanılarak bilgisayara kaydedilmiştir.



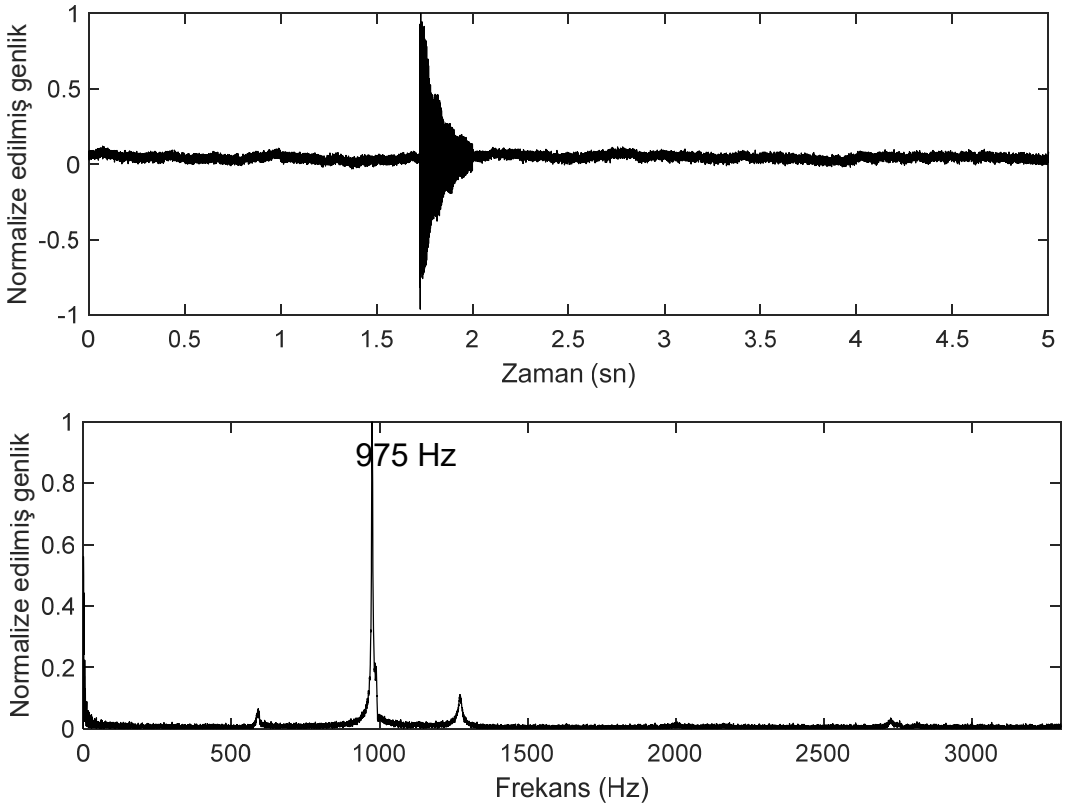
Şekil 4. Test Düzeneği

3. Bulgular

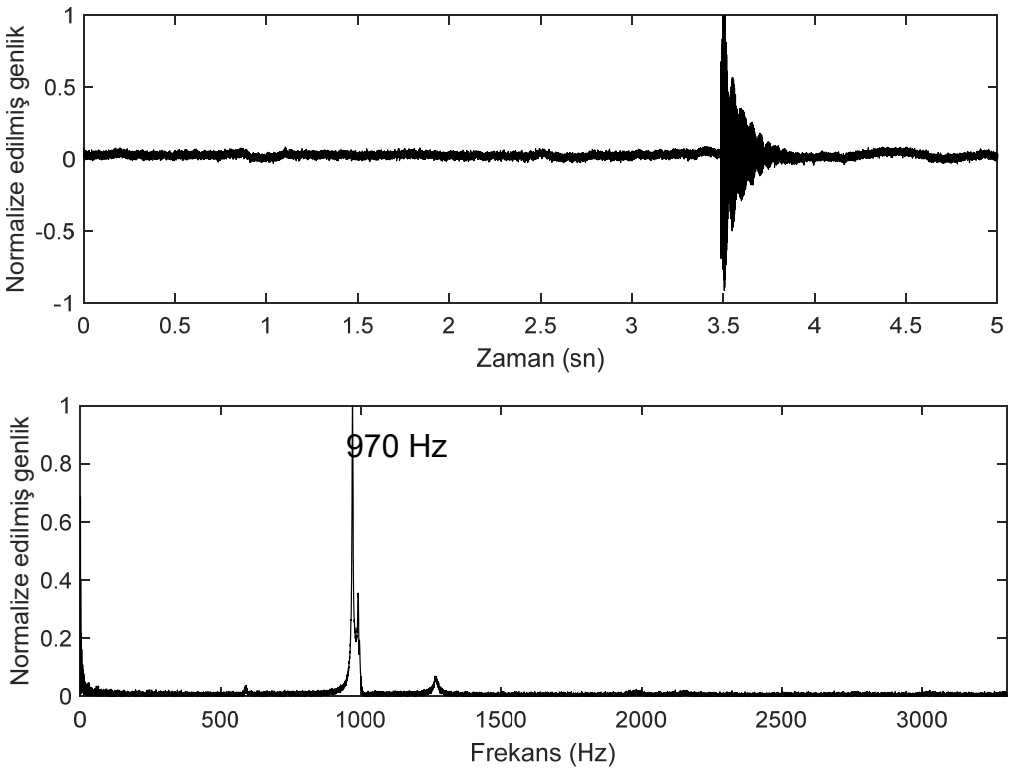
Normalize edilmiş genliğe karşılık gelen zaman ve frekans sonuçları Şekil 4,5 ve 6'da verilmiştir. Zaman sonuçları Fourier dönüşümü kullanılarak frekans sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 5. 90 derecede kürlenmiş numune



Şekil 6. 120 derecede kürlenmiş numune



Şekil 7. 140 derecede kürlenmiş numune

90°C, 120°C ve 140°C'de kürlenmiş ürünlerin doğal frekans deneyi sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 3. Deney sonuçları

Kürlenme Çevrimi	1. Doğal Frekansları
90 derece sıcaklıkta kürlenmiş	969.8 Hz
120 derece sıcaklıkta kürlenmiş	975 Hz
140 derece sıcaklıkta kürlenmiş	970 Hz

4. Sonuçlar

Bu çalışmada polimer matrisli cam fiber kompozitlerin kürleme sıcaklığının yapının birinci doğal frekansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Üretici tarafından önerilen referans sıcaklıktan düşük ve yüksek sıcaklıklarda kürleme yapılmıştır. Kürlemenin etkisi deneysel olarak gözlenmiştir. Kürleme etkisi olmadan ANSYS programında modellenen yapının doğal frekans sonuçları deney sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Kürlenme işlemi için en ideal yöntem olarak otoklav fırınlar olarak gösterilir. Bu fırınlarda basınç ve sıcaklık parametreleri kontrol edilir. Kürlenme esnasında uygulana basınç reçine içinde oluşan hava kabarcıklarının giderilmesini sağlar. Giderilmeyen hava kabarcıkları kompozit yapının homojenliğini bozar. Otoklav fırınlarının ülkemizde çok az bulunması sebebiyle bu çalışmada kürlenme işlemi endüstriyel fırınlarda yapılmıştır.

Deney sonuçları kürlenme çevrim sıcaklığının yapının doğal frekansına etkisinin olduğunu göstermiştir. Üretici tarafından önerilen sıcaklık kullanılarak üretilen ürünün doğal frekansının bu sıcaklıktan düşük ya da yüksek olan sıcaklıklarla kürlenen ürünlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Referans olarak kullanılan sıcaklıkta kürlenen kompozit yapıların daha rijit olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışmada üretimi gerçekleştiren İzoreel Kompozit İzole Malzemeler San.ve Tic. Ltd. Şti. çalışanlarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Aruniit, J. Kers, A. Krumme, T. Poltimae, K. Tall, (2012). Preliminary Study Of The Influence Of Post Curing Parameters to The Particle Reinforced Composite Mechanical And Physical Properties. Matererial Science ,Vol. 18 ,pp. 256–261.
- A.F. Hamed, Y.A. Khalid, S.M. Sapuan, M.M. Hamdan, T.S. Younis and B.B. (2006). Effects of Winding Angles on the Strength of Filament Wound Composite Tubes Subjected to Different Loading Modes,Sahari Department of Mechanical and Manufacturing Engineering. Universiti Putra Malaysia, 43400 Serdang, Selangor.pp. 199-206
- E.U. Chowdhury, R. Eedson, L.A. Bisby, M.F. Green, N. Benichou, (2009). Mechanical Characterization of Fibre Reinforced Polymers Materials at High Temperature. Fire Technology, 47, pp. 1063–1080.
- G. Furtos, L. Silaghi-Dumitrescu, M. Moldovan, B. Baldea, R. Trusca, C. Prejmerean, (2012). Influence of Filler/Reinforcing Agent and Post-Curing on the Flexural Properties of Woven and Unidirectional Glass Fiber-Reinforced Composites. Journal of Materials Science, 47, pp. 3305–3314.
- H.-T. HU AND J.-Y. TSAI,(1999). Maximization of the Fundamental Frequencıes of Laminated Cylindrical Shells with Respect to Fiber Orientations. Department of Civil Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan 701, R.O.C., pp. 723-740.
- L. Liu, B. Zhang, D. Wang, Z. Wu, (2006). Effects Of Cure Cycles On Void Content And Mechanical Properties Of Composite Laminates. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, PR China, Composite Structures, 73, pp. 303–309.
- P. Carlone, G.S. Palazzo, (2015). Unsaturated and Saturated Flow Front Tracking in Liquid Composite Molding Processes Using Dielectric Sensors. Applied Composite Materials,volume 22, pp. 543–557.
- J.R. Correia, M.M. Gomes, J.M. Pires, F.A. Branco,(2012). Mechanical behaviour of pultruded glass fibre reinforced polymer composites at elevated temperature: Experiments and model assessment. Department of Civil Engineering and Architecture, Instituto Superior Técnico/ICIST, Technical University of Lisbon, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal, pp. 303-313.

PHYSICS-MATHEMATICS

Асимптотическое разложение возмущенного решения общей трехточечной краевой задачи для линейных дифференциальных уравнений второго порядка

Ф.Э. Султанмуратова
Казахский Женский Национальный педагогический университет,Алматы, Казахстан
sultanmuratova.shymkent@gmail.com

Аннотация. В данной работе рассматривается сингулярно возмущенная трехточечная общая полувырождающаяся краевая задача для обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка. Используя метод К.А. Касымова, Д.Н.Нургабыл строится аналитическое представление решения рассматриваемой краевой задачи. На основе этого представления формулируется невозмущенная задача, доказывается предельный переход решения исходной задачи к решению невозмущенной задачи, устанавливается рост производной решения рассматриваемой задачи, условие возникновения явления начального скачка, асимптотическое поведение искомого решения исследуемой задачи при $\varepsilon \to 0$. Найдена величина начального скачка.
Ключевые слова: краевая задача, возмущение, малый параметр, вырожденная задача, начальный скачок

Введение

М.И.Вишиком и Л.А.Люстерником [1] и К.А.Касымовым [2] были исследованы начальные и краевые задачи для обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром при старшей производной, обладающие явлениями начальных скачков. Ими были разработаны асимптотический метод позонного интегрирования решений сингулярно возмущенных задач Коши с неограниченно большими начальными значениями при стремлении параметра к нулю. Исследования М.И.Вишика, Л.А.Люстерника и К.А.Касымова были продолжены в [3-8]. Были разработаны и другие эффективные методы, каждый из которых решал определенный круг задач.

Построение асимптотического решения двухточечной краевой задачи с различными граничными условиями, обладающие явленями начальных и граничных скачков для обыкновенных дифференциальных уравнений и интегро-дифференциальных уравнений были исследованы К.А.Касымовым, М.К. Дауылбаевым, Д.Н.Нургабылом и их учениками в работах [9-15].

В этих работах предполагалось, что краевые условия в краевых задачах упорядочены относительно значений старших производных. Однако в краевых задачах и в задачах нелинейными краевыми условиями нередко возникают случаи, когда на краевые условия не накладываются условия упорядоченности относительно значений старших производных. Следовательно, в этом случае нельзя непосредственно воспользоваться алгоритмом определения вырожденной задачи, описанного в [9-15].

Научный интерес к таким и подобным задачам проявился из необходимости рассмотрения некоторых прикладных задач электротехники и оптимального управления. Поэтому исследования решения краевых задач представляет собой теоретический интерес, важен в приложениях. Анализ литератур показало, что исследования асимптотического поведения решений сингулярно возмущенных многоточечных краевых задач, обладающие явлением начальных скачков до сих пор не проводилось.

Постановка задачи

Рассмотрим следующую краевую задачу:

$$L_\varepsilon y(t,\varepsilon) \equiv \varepsilon y''(t,\varepsilon) + A(t)y'(t,\varepsilon) + B(t)y(t,\varepsilon) = F(t) \qquad (1)$$

$$L_1 y \equiv \alpha_0 y(0,\varepsilon) + \alpha_1 y(1,\varepsilon) + \alpha_2 y(t^0,\varepsilon) = a\,,$$

$$L_2 y \equiv \beta_0 y(0,\varepsilon) + \beta_1 y(1,\varepsilon) + \beta_2 y(t^0,\varepsilon) = b\,, \qquad (2)$$

где $\varepsilon > 0$ - малый параметр; $\alpha_2, \alpha_1, \alpha_0, \beta_2, \beta_1, \beta_0, a, b$ – постоянные, причем ранг матрицы

$$\begin{pmatrix} \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 \\ \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 \end{pmatrix}$$

равен двум.

Потребуем выполнения следующих условий:

1^0. Функции $A(t), B(t), h(t)$ достаточное число раз дифференцируемые на отрезке [0,1];

2^0. Справедливо неравенство $A(t) \geq v > 0,\ t \in [0,1]$;

3^0. Пусть

$$J_0 = (\beta_0\alpha_1 - \beta_1\alpha_0)\exp\left(-\int_0^1 \frac{B(s)}{A(s)}ds\right) + (\beta_2\alpha_0 - \beta_0\alpha_2)\exp\left(-\int_0^{t^0} \frac{B(s)}{A(s)}ds\right) \neq 0.$$

4^0.Пусть $\alpha_0^2 + \beta_0^2 \neq 0$.

Наша задача построить асимптотику решения общей многоточечной краевой задачи для обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с малым параметром при старшей производной

Асимптотическое разложение решения вспомогательной задачи

Для построения асимптотическое разложение решения сингулярно возмущенной краевой задачи (1), (2) предварительно для возмущенного уравнения (1) рассмотрим вспомогательную задачу Коши:

$$y(0,\varepsilon)=m(\varepsilon),\quad y'(0,\varepsilon)=\frac{c(\varepsilon)}{\varepsilon}, \tag{3}$$

где величины

$$m(\varepsilon)=a_0+\varepsilon\cdot a_1+.....,\quad c(\varepsilon)=c_0+\varepsilon\cdot c_1+.....,$$

c_k, a_k - подлежать определению.

Произведем замену пременной $\varepsilon\, y'=z$. Тогда вспомогательная задача (1), (3) примет вид:

$$\begin{gathered}\varepsilon\, z'+A(t)z+\varepsilon\, B(t)y=\varepsilon\, F(t),\\ \varepsilon\, y'=z,\\ y(0,\varepsilon)=m(\varepsilon),\quad z(0,\varepsilon)=c(\varepsilon).\end{gathered} \tag{4}$$

Асимптотическое решение начальной задачи (4) будем искать в виде

$$y(t,\varepsilon)=y_\varepsilon(t)+V_\varepsilon(\tau),\quad z(t,\varepsilon)=z_\varepsilon(t)+u_\varepsilon(\tau),\ \tau=\frac{t}{\varepsilon}, \tag{5}$$

где

$$\begin{gathered}z_\varepsilon=z_0(t)+\varepsilon\cdot z_1(t)+...+\varepsilon^k\cdot z_k(t)+...,\\ y_\varepsilon=y_0(t)+\varepsilon\cdot y_1(t)+...+\varepsilon^k\cdot y_k(t)+...,\\ u_\varepsilon(\tau)=u_0(\tau)+\varepsilon\, u_1(\tau)+...+\varepsilon^k\, u_k(\tau)+...,\ \tau=\frac{t}{\varepsilon}.\\ V_\varepsilon(\tau)=V_0(\tau)+\varepsilon V_1(\tau)+...+\varepsilon^k V_k(\tau)+.,\ \tau=\frac{t}{\varepsilon}.\end{gathered} \tag{6}$$

Подставляя (5), (6) в задачу (4), раскладывая $A(\varepsilon\tau),\ B(\varepsilon\tau)$ в ряды по степеням ε и группируя члены с одинаковыми степенями ε, получаем рекуррентную систему задач для определения $y_\kappa(t),\ z_{\kappa+1}(t),\ u_\kappa(\tau),\ V_\kappa(\tau),$ Заметим, что $y_\kappa(t,a_\kappa,c_\kappa),\ z_{\kappa+1}(t,a_\kappa,c_\kappa)$ линейно зависят от параметров a_k и c_κ.

Составим частичные суммы разложений (5), (6):

$$\overline{Y}_N(t,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{N}\varepsilon^k\left(y_k(t)+V_k\left(\frac{t}{\varepsilon}\right)\right),$$

(7)

$$\overline{Z}_N(t,\varepsilon)=\sum_{k=0}^{N}\varepsilon^k\left(z_k(t)+u_k\left(\frac{t}{\varepsilon}\right)\right)+\varepsilon^{N+1}z_{N+1}(t)$$

Лемма 1. При выполнении условий 1^0-4^0 составленные функции $\overline{Y}_N(t,\varepsilon),\ \overline{Z}_N(t,\varepsilon)$ при достаточно малых $\varepsilon>0$ на промежутке $0\le t\le T$ удовлетворяет линейной системе (4) с точностью порядка $O(\varepsilon^{N+2}+\varepsilon^{N+1}e^{\frac{t}{\varepsilon}})$:

$$\varepsilon\frac{d\overline{Z}_N(t,\varepsilon)}{dt}+A(t)\overline{Z}_N(t,\varepsilon)+\varepsilon\,B(t)\overline{Y}_N(t,\varepsilon)-\varepsilon\,f(t)=O(\varepsilon^{N+2}+\varepsilon^{N+1}e^{\frac{t}{\varepsilon}})$$

(8)

$$\varepsilon\frac{d\overline{Y}_N(t,\varepsilon)}{dt}-\overline{Z}_N(t,\varepsilon)=0$$

$$\overline{Y}_N(0,\varepsilon)=a_0+\varepsilon\,a_1+\ldots+\varepsilon^N a_N,$$

(9)

$$\overline{Z}_N(0,\varepsilon)=c_0+\varepsilon c_1+\ldots+\varepsilon^N c_N+\varepsilon^{N+1}z_{N+1}(0)$$

Теорема 1. При выполнении условий 1^0-4^0 задача (4) на промежутке $0\le t\le T$ имеет единственное решение $(y(t,\varepsilon),\ z(t,\varepsilon))$ (или, что то же самое, решение $y(t,\varepsilon)$ задачи (1), (3)), причем для $(y(t,\varepsilon),\ z(t,\varepsilon))$ справедливо следующая оценка:

$$y(t,\varepsilon)=\sum_{\kappa=0}^{N}\varepsilon^\kappa(y_\kappa(t)+V_\kappa(t/\varepsilon))+O(\varepsilon^{N+1}),\ 0\le t\le 1,$$

(10)

$$z(t,\varepsilon)=\sum_{\kappa=0}^{N}\varepsilon^{\kappa}(z_{\kappa}(t)+u_{\kappa}(t/\varepsilon))+O\left(\varepsilon^{N+2}+\varepsilon^{N+1}\exp\left(-\frac{\gamma t}{\varepsilon}\right)\right),\ 0\le t\le 1$$

Асимптотика решения общей трехточечной линейной краевой задачи

Рассмотрим исходную краевую задачу (1), (2). Как уже показано, вспомогательная задача (1), (3) имеет единственное решение $y(t,m,c,\varepsilon)$. Выберем теперь параметры m и с так , чтобы $y(t,m,c,\varepsilon)$ удовлетворяло краевым условиям (2). Это приводит к следующей системе уравнений относительно с и m:

$$\widetilde{L}_1 y(t,m,c,\varepsilon)\equiv L_1 y(t,m,c,\varepsilon)-a=0,$$

$$\widetilde{L}_2 y(t,m,c,\varepsilon)\equiv L_2 y(t,m,c,\varepsilon)-b=0. \qquad (11)$$

Подставляя в (11) вместо $y(0,m,c,\varepsilon),\ y(1,m,c,\varepsilon),\ y(t^0,m,c,\varepsilon)$ их асимптотические представления (10) и учитывая, что в точках $t=1,\ t=t^0$ все пограничные функции имеют оценки

$$\left|V_{\kappa}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right|\le K\cdot e^{-\frac{\gamma}{\varepsilon}},\qquad \left|u_{\kappa}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right|\le K\cdot e^{-\frac{\gamma}{\varepsilon}},$$

$$\left|V_{\kappa}\left(\frac{t^0}{\varepsilon}\right)\right|\le K\cdot e^{-\frac{\gamma t^0}{\varepsilon}},\qquad \left|u_{\kappa}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right|\le K\cdot e^{-\frac{\gamma t^0}{\varepsilon}},$$

можно доказать, что

$$\Delta=\frac{D(\widetilde{L}_1 y,\widetilde{L}_2 y)}{D(m,c)}=\Delta_0+O(\varepsilon)\neq 0 \qquad (12)$$

Расмотрим теперь решение $y(t,\overline{c_0},\overline{a_0},\varepsilon)$ уравнения (2.41) с начальными условиями $y(0,\overline{c}_0,\overline{a}_0,\varepsilon)=\overline{a}_0,\ \ z(0,\overline{c}_0,\overline{a}_0,\ \varepsilon)=\overline{c}_0$ Эта задача того же типа, что и задача (2.44). Она удовлетворяет всем условиям теоремы 2.6. Строим для решения этой задачи асимптотику точно так же, как и для задачи (2.44). Для этого решения справедливо

$$L_1 y\left(t, \overline{a}_0, \overline{c}_0, \varepsilon\right) - a = O(\varepsilon), \quad L_2 y\left(t, \overline{a}_0, \overline{c}_0, \varepsilon\right) - b = O(\varepsilon).$$

Таким образом, решение $y(t, \overline{c_0}, \overline{a_0}, \varepsilon)$ удовлетворяет краевым условиям (2.42) с точностью $O(\varepsilon)$. В силу (12) в достаточно малой окрестности точки $(\overline{c_0}, \overline{a_0})$ найдется единственная точка $(c(\varepsilon), m(\varepsilon))$, для которой будут выполнены равенства

$$L_1 y\left(t, m(\varepsilon), c(\varepsilon), \varepsilon\right) - a = 0,$$

(13)

$$L_2 y\left(t, m(\varepsilon), c(\varepsilon), \varepsilon\right) - b = 0$$

причем

$$\left|m(\varepsilon) - \overline{a_0}\right| \le K \cdot \varepsilon, \quad \left|c(\varepsilon) - \overline{c_0}\right| \le K \cdot \varepsilon.$$

Это означает, что решение $y(t, m(\varepsilon), c(\varepsilon), \varepsilon)$ уравнения (1) с начальными условиями

$$y(0, m(\varepsilon), c(\varepsilon), \varepsilon) = m(\varepsilon), \quad y'(0, m(\varepsilon), c(\varepsilon), \varepsilon) = \frac{c(\varepsilon)}{\varepsilon}$$

удовлетворяет краевым условиям (2). Тем самым доказано, что $y(t, m(\varepsilon), c(\varepsilon), \varepsilon)$ является единственным решением краевой задачи (1), (2).

Рассмотрим теперь решение уравнения (1) с начальными условиями

$$y(0, \overline{c_N}, \overline{a_N}, \varepsilon) = \overline{a}_N, \quad y'(1, \overline{c_N}, \overline{a_N}, \varepsilon) = \frac{\overline{c_N}}{\varepsilon},$$

где

$$\overline{a_N} = a_0 + \varepsilon a_1 + \ldots\ldots + \varepsilon^N a_N, \quad \overline{c_N} = c_0 + \varepsilon c_1 + \ldots + \varepsilon^N c_N.$$

Согласно выбору параметров $c_k = \overline{c}_k$, $a_k = \overline{a}_k$ имеем, что решение $y(t, \overline{a}_N, \overline{c}_N, \varepsilon)$ удовлетворяет краевым условиям (3) с точностью порядка $O(\varepsilon^{N+1})$:

$$L_1 y(t, \overline{a}_N, \overline{c}_N, \varepsilon) - a = O(\varepsilon^{N+1}), \quad L_2 y(t, \overline{a}_N, \overline{c}_N, \varepsilon) - b = O(\varepsilon^{N+1})$$

Отсюда с учетом (13) находим, что

$$c(\varepsilon) = c_0 + \varepsilon c_1 + \ldots + \varepsilon^N c_N + O(\varepsilon^{N+1}),$$

$$m(\varepsilon) = a_0 + \varepsilon a_1 + ... + \varepsilon^N a_N + O(\varepsilon^{N+1}).$$

Тогда из теоремы 1 теперь непосредственно будет следовать справедливость следующего представления

$$y(t,\varepsilon) = \sum_{\kappa=0}^{N} \varepsilon^{\kappa} \left(y_k(t) + V_{\kappa}\left(\frac{t}{\varepsilon}\right)\right) + O(\varepsilon^{N+1}), \quad 0 \le t \le 1,$$

(14)

$$z(t,\varepsilon) = \sum_{\kappa=0}^{N} \varepsilon^{\kappa} \left(z_k(t) + u_{\kappa}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)\right) + O(\varepsilon^{N+1}),\ 0 \le t \le 1.$$

Таким образом, справедлива следующая теорема.

Теорема 2. Пусть выполнены условия 1^0-4^0. Тогда при малых $\varepsilon > 0$ в достаточно малой окрестности точки $(\overline{a}_0, \overline{c}_0)$ найдется единственная точка $(m(\varepsilon), c(\varepsilon))$ такая , что $y(t, c(\varepsilon), m(\varepsilon), \varepsilon)$ является единственным решением краевой задачи (2.41)-(2.42), и имеет место представление (2.121).

Из теоремы 2.7 непосредственно следует , что

$$\lim_{\varepsilon \to 0} y(t,\varepsilon) = \overline{y}(t), \quad 0 < t \le 1,$$

$$y'(0,\varepsilon) = O\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)(\varepsilon \to 0).$$

Таким образом, задача (1), (2) обладает явлением начального скачка .

Использованная литература

- Вишик М.И., Люстерник Л.А. О начальном скачке для нелинейных дифференциальных уравнений, содержащих малый параметр // ДАН СССР. -1960. -Т. 132, №6. –С. 1242-1245.
- Касымов К.А. Об асимптотике решения задачи Коши с большими начальными условиями для нелиненых обыкновенных дифференциальных уравнений, содержащих малый параметр // УМН. -1962. -Т.17, №5. -С. 187-188.
- Жакупов Ж.Н. Асимптотическое поведение решений краевой задачи для некоторого класса систем нелинейных уравнений, содержащих малый параметр // Изв. АН КазССР, сер. физ.-мат. наук. - 1971.- № 5. -С. 42-49.
- Биядилов Н.Б. Сингулярно возмущенное квазилинейное дифференциальное уравнение второго порядка с внутренним начальным скачком // Изв. АН КазССР, сер. физ.-мат. наук. -1990.- № 5. -С. 42-49.
- Дауылбаев М.К. Об асимптотике решения одной задачи для интегро-дифференциальных уравнений с малым параметром при старшей производной // Вестник АН КазССР. -1990. -№ 11. -С. 21-22.

- Буркитбаев Ж.И. Асимптотическое разложение решения одной краевой задачи для сингулярно возмущенной линейной системы интегро-дифференциальных уравнений типа Вольтера // Материалы II Всесоюзн. конф. по асимптотическим методам в теории сингулярно-возмущенных уравнений. -Алма-Ата: Наука. – 1979. – Т.1. – С. 94-96
- Нургабылов Д.Н. Асимптотическое разложение решения краевой задачи с внутренним начальным скачком для нелинейных систем дифференциальных уравнений // Изв. АН КазССР, сер. физ.- мат. –1984. –№3. –С.62-65.
- Абильдаев Е. А., Касымов К. А. Асимптотические оценки решений сингулярно возмущенных краевых задач с начальными скачками для линейных дифференциальных уравнений // Дифференциальные уравнения. –1992. –Т. 28 . – № 10. –С.1659- 1668 .
- Dauylbaev M.K., Uaisov A.B Integral Boundary Value Problem with initial jumps for a Singularly Perturbed system of integro-differential equations // Chaos solitons & Fractals –2020. – Vol.141– №110328. –P.21-22. DOI: 10.1016 / j.chaos.2020.110328
- Nurgabyl D.N., Nazhim C.C. Recovery problem for a singularly perturbed differential equation with an initial jump // Вестник Карагандинского университета им. Е.Букетова, серия математических наук,–2020.– №4(100). PP.125-135. DOI 10.31489/2020M4/125-135
- Kasymov K.A., Nurgabyl D.N. Asymptotic Estimates of Solution of a Singularly Perturbed Boundary Value Problem with an Initial Jump for Linear Differential Equations// Differential Equations. –2004. – Vol. 40. – No.5. PP. 641-651.
- Nurgabyl D.N., Bekish U.A. Asymptotic estimates of the solution of a singularly perturbed boundary value problem with boundary jumps // Journal of Theoretical and Applied Information Technology. –2017. – Vol.95. –No 24. –pp. 6766-6775
- Duisebek Nurgabyl. N. Asymptotic estimates for the Solution of a Restoration Problem with Initial Jump // Journal of Applied Mathematics (USA). –2014. –Vol. 2014. http://dx.doi.org/10.1155/2014/956402
- Nurgabyl D.N., Uaisov A.B. Asymptotic behavior of the solution of a singularly perturbed general boundary value problem with boundary jumps // Numerical Methods Partial Differential Equations. –2020. –№ 22719. –PP. 1–18. DOI: 10.1002 / num. 22719
- Mirzakulova A. E., Atakhan N., Asset, N. Asymptotic convergence of the solution for Singularly Perturbed Boundary Value Problem with boundary jumps // Bulletin of the Karaganda University-Mathematics. –2018. – Vol. 92, No. 4, pp. 64-71, 2018

Method of Diophantus – al Khwarizmi: At the Joint of Ancient and Modern Time

A.B. Urdaletova[1], S.K. Kydyraliev[2]
[1]Kyrgyz-Turkish "Manas" University
[2]American University in Central Asia
anarkul.urdaletova@manas.edu.kg, kydyraliev_s@auca.kg

Abstract: It is known that in scientific works on the methodology of teaching mathematics, a special place is occupied by works devoted to the issue of teaching students to solve various mathematical problems, as well as problems of other sciences and practice using mathematical models. In the psycho-pedagogical and methodological literature there are many different aspects of the study of this urgent and difficult issue. The process of solving mathematical problems is divided into several interrelated stages, each of which is often an independent object of scientific research in the methods of teaching mathematics. For example, in his scientific works L. M. Fridman identifies eight stages, Y. M. Kolyagin - six, D. Poya - four stages. It can be noted that in all the sets of stages of solving a mathematical problem, a necessary and significant place is occupied by a stage that has an important heuristic, research component: a careful study of the formulation of the problem and finding an idea for its solution, identifying among several ways of solving this problem a shorter and simpler method of solving, search and implementation of new solutions.
In this paper, we construct a generalized algorithm for using a substitution, which is named after the outstanding mathematicians of antiquity Diophantus and Muhammad ibn Musa al- Khwarizmi. We consider examples of problems from geometry, algebra, economics, differential equations and cryptography. Their solutions are simplified by applying the Diophantus - al Khwarizmi method.
Keywords: Substitution of Diophantus - al Khwarizmi, quadratic equation, Transfer method, Problems of geometry, Algebra, economics, Differential equations, Cryptography

Introduction

In the course of its development, humanity has achieved impressive successes. Modern vehicles, videophones, ..., often surpass what people only dreamed of in their fairy tales. At the same time, it cannot be considered that the level of intellectual development has changed significantly. Consider a problem that was solved several thousand years ago.

Problem

Find the length of sides a rectangle with a perimeter of 40 cm and an area of 96 cm^2.

Solution

It is easy to understand that in mathematical language, this problem is about solving the system $\begin{cases} ab = 96, \\ a + b = 20, \end{cases}$ where a and b are the lengths of the sides of the rectangle.

Our contemporary, about all, will solve this problem as follows: from the second equation of the system we will express a: a = 20 - b; then substituting this expression into the first equation, we get a quadratic equation:

ab = 96 => (20 - b) b = 96 => 20b - b^2 = 96 => b^2 - 20b + 96 = 0.

The roots of this equation, the numbers 8 and 12, will give a solution to the problem.

But the famous ancient Greek mathematician Diophantus would say: “If the sides were equal to each other, then they would have a length of 10, and their product is 100. Since ab = 96, one of the sides is slightly longer than 10, and the other is so much shorter than 10. So, a = 10 + z; b = 10 - z, and (10 + z) (10 - z) = 96. Hence, 100 - z^2 = 96 => z^2 = 4 => z = 2. Thus, a = 10 + 2 = 12; b = 10 - 2 = 8 ".

It is worth noting that many mathematicians of antiquity, for example, the Egyptians, Babylonians, Chinese, and Hindus, successfully used such reasoning (Katz, 2009; Eves, 1990). Muhammad ben-Musa al-Khwarizmi (783–850), an outstanding mathematician, whose works formed the basis of modern mathematics, occupies a prominent place in this row (J. J. O’Connor and E. F. Robertson, 2003). The renowned historian of science J. Sarton called him "the greatest mathematician of his time and, all things considered, one of the greatest mathematicians of all time." (Sarton, 1927)

Note that this method, let's call it the Diophantus-al Khwarizmi method, can be successfully used to solve various problems. We will show several such problems.

1. Problem

The area of the rectangle is 3120 cm^2, the diagonal is 89 cm. Find the lengths of the sides.

Solution

In mathematical language, this problem is about solving a system $\begin{cases} ab = 3120, \\ a^2 + b^2 = 89^2, \end{cases}$ where a and b are the lengths of the sides of the rectangle.

As $(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 = 89^2 + 2 \cdot 3120 = 14161 = 119^2$, the original system is equivalent to the system $\begin{cases} ab = 3120, \\ a + b = 119. \end{cases}$ Therefore, it possible take a = 119/2 + z;

b = 119/2 – z. Then, (59,5 + z)(59,5 – z) = 3120. Hence, 3540,25 – z^2 = 3120 =>

z^2 = 420,25 => z = 20,5. In this way, a = 59,5 + 20,5 = 80; b = 59,5 - 20,5 = 39.

2. Problem

The area of the rectangle is 120 mm^2. What is its height if it is equal to three bases plus two millimeters?

Solution

In mathematical language, this problem is about solving a system $\begin{cases} ah = 120, \\ h = 3a + 2, \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} ah = 120, \\ h - 3a = 2, \end{cases}$ where a and h are the base and height of the rectangle.

Let h = 1 + z; -3a = 1 – z. Then, (1 + z)(1 – z) = -3·ah = -3·120.

Hence, 1 – z^2 = -360 => z^2 = 361 => z = 19.

In this way, h = 1 + z = 20; -3a = 1 – z = -18 => a = 6.

3. Problem

Lena bought carrots for $22. Azamat, discussing the purchase with her, noted that he spent $18 on the purchase of carrots. At the same time, he bought 15 kg less, paying 5 cents more for each kilogram. At what price did Azamat buy carrots?

Solution

As you know, the purchase cost (seller's revenue) is expressed by the formula

R = pq, where p is the price, q is the purchase volume. According to the conditions of the problem, there is a system of equations $\begin{cases} pq = 22, \\ (p + 0{,}05)(q - 15) = 18. \end{cases}$

The first equation of the system describes Lena's purchase, the second — Azamat's.

Expanding the brackets in the 2-nd equation: pq + 0,05q - 15p – 0,75 = 18, and replacing pq with its value from the first equation, we get 22+0,05q -15p –0,75 =18.

Then, 0,05q – 15p = -3,25 ⇔ q – 300p = -65. Let q = -65/2 + z; -300p = -65/2 – z.

Hence, (-32,5 + z)(-32,5 – z) = -300·22. Consequently, 1056,25 – z^2 = -6600 =>

z^2 = 7656,25 => z = 87,5. In this way, q = -65/2 + z = -32,5 + 87,5 = 55;

-300p = -65/2 – z = -32,5 – 87,5 = –120 => p = 0,4.

So, Lena bought carrots, a kilogram of which cost 40 cents, and Azamat bought carrots for 45 cents/kg.

4. It's time to formalize the algorithm for solving problems using the substitution of Diophantus-Muhammad Al Khwarizmi — the algorithm for solving problems by the method of Diophantus-al Khwarizmi

To solve the system

$$\begin{cases} px + qy = r; \\ x \cdot y = s; \end{cases} \quad (1)$$

with respect to unknown x and y, where p, q, r, s are known numbers, you need:

- introduce a new unknown variable z according to the formula

px = r / 2 - z; qy = r / 2 + z;

- from the equation xy = s obtain that px·qy = (r / 2 - z) (r / 2 + z) = p·q·s;

- using the formula for the difference of squares, obtain and then solve the equation

$(r / 2)^2 - z^2 = p \cdot q \cdot s$ with respect to the unknown z;

- use the found z values to determine the x and y values.

Let us illustrate the method of Diophantus-al Khwarizmi with a couple of examples additionally.

5. Problem

Prove that a square has the largest area among all rectangles of the same perimeter.

Proof

Consider a rectangle with sides a and b, perimeter p. Accordingly, the equality

2(a + b) = p takes place. Then, a + b = p/2.

Following Diophantus, suppose a = p/4 + z. Hence, b = p/4 - z. Thus, the area of the rectangle ab = (p/4 + z) (p/4 - z) = $p^2/16 - z^2$. It is clear that the area of a rectangle, which is written as an expression $S = p^2/16 - z^2$ will have the greatest value at z = 0.

Then, a = p/4 + z = p/4, b = p/4 - z = p/4. That is, among all rectangles of the same perimeter, the square has the largest area.

6. The problem of determining the eigenvalues of a matrix is very important in various fields of mathematics, in particular, when solving systems of linear difference and differential equations. Let us demonstrate how the Diophantus-al Khwarizmi method can be used in this case.

Problem

Determine the eigenvalues of the matrix $\begin{pmatrix} 5\frac{11}{18} & 3\frac{1}{6} \\ 2\frac{7}{19} & 2\frac{1}{9} \end{pmatrix}$.

Solution

Recall that the eigenvalues of the matrix $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ are the roots of the equation (a - λ)(d - λ) - cb = 0. That is, you need to subtract the unknown λ from the elements of the main diagonal, calculate the determinant of the resulting matrix, equate it to zero and solve the resulting equation.

So, you need to solve the equation $\left(5\frac{11}{18}-\lambda\right)\left(2\frac{1}{9}-\lambda\right)-2\frac{7}{19}\cdot 3\frac{1}{6}=0$.

Here you can go the usual way: open the brackets, then solve the resulting quadratic equation. In this case, you will have to deal with not very pleasant calculations.

On the other hand, we can use the method of Diophantus-al Khwarizmi. We denote $x=5\frac{11}{18}-\lambda;\ \ y=2\frac{1}{9}-\lambda$ and note that $2\frac{7}{19}\cdot 3\frac{1}{6}=7,5$.

Then, $xy=7,5;\ \ x-y=(5\frac{11}{18}-\lambda)-(2\frac{1}{9}-\lambda)=3,5$.

Therefore, writing x = 3,5/2 - z; -y = 3,5/2 + z, from the equation xy = 7,5, we get that

x·(-y) = (1,75 - z)(1,75 + z) = -7,5. That is, 1.752 - z^2 = -7.5 => z^2 = 10.5625.

Hence, for z = 3,25, we obtain x = 3,5/2 - z = -1,5 and, accordingly, from the equality $x=5\frac{11}{18}-\lambda$ the first eigenvalue $\lambda=7\frac{1}{9}$. A negative root value, z = -3.25, will yield the second eigenvalue: x = 3,5 / 2 - z = 5 and, from the equality

$x=5\frac{11}{18}-\lambda$, we get $\lambda=\frac{11}{18}$.

7. Next, we're going to get the formula for roots of the quadratic equation. But, before that, let's make a small "lyrical" digression. How do you assess the statement that the equation 0,03x^2 - 8x + 400 = 0 can be easily solved “in your head”? We think that many will not believe this. But it turns out there is a method that can "make a fairy tale come true." Let's demonstrate it.

Solving equations by the "transfer" method

Consider the quadratic equation $ax^2 + bx + c = 0$, where $a \neq 0$.

Multiply both sides by a, and we get the equation $a^2x^2 + abx + ac = 0$.

Now, we introduce the notation ax = y, and we arrive at the equation $y^2 + by + ac = 0$.

In this method, the coefficient a is multiplied by the free term, as if " transfer" to it. Hence the name of the method: the "transfer" method.

So, " transfer" the coefficient at the square at the equation $0{,}03x^2 - 8x + 400 = 0$ to the free term, we get the equation: $y^2 - 8y + 0.03 \cdot 400 = 0 \Leftrightarrow y^2 - 8y + 12 = 0$. The roots of this very simple quadratic equation are the numbers 2 and 6. Accordingly, the roots of the original equation are the numbers 2/0,03 and 6/0,03 = 200.

8. In order to solve the equation $ax^2 + bx + c = 0$, we will use the "transfer" and get the equation $y^2 + by + ac = 0$. We rewrite it as $y(y + b) = -ac$.

Since $y - (y + b) = -b$, we obtain the system $\begin{cases} y(y+b) = -c; \\ y-(y+b) = -b \end{cases}$.

Next, you can use the method of Diophantus-al Khwarizmi:

$y = -b/2 + z$; $-(y + b) = -b/2 - z \Rightarrow$

$ac = y[-(y + b)] = (-b/2 + z)(-b/2 - z) = (-b/2)^2 - z^2$, i.e $ac = (-b/2)^2 - z^2$.

Therefore, $z^2 = (-b/2)^2 - ac$.

Hence, $y = -\frac{b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 - ac} = -\frac{b}{2} \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4ac}{4}}$.

Remembering that $y = ax$, we return to the original variable and obtain the well-known formula: $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

It can be noted that in the process of obtaining a formula for the roots of a quadratic equation given in general form, a formula for the roots of the reduced quadratic equation was obtained. Making the appropriate renaming, we see that the roots of the equation $x^2 + px + q = 0$ can be obtained by the formula

$$x = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}.$$

Conclusion

We think the time has come to talk about the problem outlined in the introduction to the work. In 2003 and 2004, the first and at that time the only regular column appeared in an all-German newspaper. The column "Five Minutes of Mathematics" appeared every Monday in Die Welt, and a few weeks later the column was reprinted in the Berliner Morgenpost. Over the course of two years, one hundred essays have been published on a wide variety of mathematical disciplines. Regular readers of the column got an idea of cryptography and coding theory, got acquainted with the charm of prime numbers and the infinite, learned how mathematics works in CD-players and tomography, figured out the famous Monty Hall problem and other mysteries of probability theory (Behrends, 2008).

Among the topics that aroused the greatest interest was the story about cryptography — about methods of sending secret messages so that they truly remain secret. Cryptography has become a branch of mathematics in which intensive research is conducted today. In recent decades, there has been a sudden surge in commercial interest in prime numbers because the new results have been extremely eloquent and have revealed a lot about the security of encrypted data transmission. It was found that there was no longer any need to store the information used in the encoding and decoding of classified information.

Security now depends on a very specific problem about primes: anyone who can factor a large number equal to the product of two primes can read the encrypted message. It is easy to see that, for example, 35 is equal to the product of two prime numbers 7 and 5, but for the number 49 402 601 (it is equal to the product of prime numbers 33 223 and 1487), everything is much more complicated. And in serious cryptography, numbers with hundreds of digits are considered. It is generally believed that there is no procedure for setting the factors of such large numbers so quickly that breaking the cipher is practical. Called public key cryptography, this idea revolutionized ().

At this point, the moment has come to recall the method of Diophantus-al Khorezmi, and demonstrate how you can solve the problem of factoring a number equal to the product of two primes.

Let's start with the big number 66446. An uninformed person may get scared, but we know that this is a simple problem and its solution:

66446 = 2 · 33223. The fact is that there is only one even prime number - the number 2, and since 66446 is even, one of its factors must be equal to two.

Therefore, of interest are numbers that are the product of two odd primes.

So, we have the number n, which is the product of two primes: n = pq. If p is the smaller of them, then q = p + 2k, where k is an integer.

Let the number r lie exactly in the middle between the numbers p and q. Then,

p = r - k and q = r + k. Therefore, n = (r - k)(r + k) = r^2 - k^2, and therefore n + k^2 = r^2. So, if you add the exact square of some number to the number n, then you will again get an exact square. This observation suggests the following algorithm for finding prime factors: Let's add to n exact squares k^2 = 1^2, 2^2, 3^2, ... and each time check if the number n + k^2 is an exact square. The computer will do it quickly. Having received the desired result, we write that n + k^2 is equal to r^2. It remains to note that the sought factors p and q are given by the formulas p = r - k and q = r + l.

As an example, we will demonstrate the process of decomposition into two prime factors of the number 3935167:

3935167 + 1^2 = 3935168 = $(1983{,}7257\ldots)^2$;

3935167 + 2^2 = 3935171 = $(1983{,}72654\ldots)^2$;

3935167 + 3^2 = 3935176 = $(1983{,}7278\ldots)^2$;

…

We will continue this process until the sum becomes an exact square:

$3935167 + 33^2 = 3936256 = (1984)^2$.

So, it turned out that the number 3935167 is the product of two primes:

1984 – 33 = 1951 and 1984 + 33 = 2017.

References

- Behrends, E (2008). Fiinf Minuten Mathematik. Wiesbaden, Germany: Vieweg+Teubner, 368 p.
- Eves, H (1990). An Introduction to the History of Mathematics. Philadelphia: Saunders, 456 p.
- Katz, V. J. (2009). A History of Mathematics: An Introduction, 3d ed. Addison-Wesley, 976 p.
- O'Connor, J. J. and Robertson, E. F. "Abu Ja'far Muhammad ibn Musa Al-Khwarizmi". (http://www.history.mcs.st-andrews.ac.uk/history/References/Al-Khwarizmi.html) Accessed 27 May 2003.
- Sarton, G. (1927). Introduction to the History of Science. I. Baltimore, Williams and Wilkins, p. 563.

Some family of integrable Riccati equations

A.B. Urdaletova1, S.K. Kydyraliev2
1Kyrgyz-Turkish "Manas" University
2American University in Central Asia
anarkul.urdaletova@manas.edu.kg, kydyraliev_s@auca.kg

Abstract: The study of methods for solving linear ordinary differential equations of the first order, is occupied one of the central places in the initial course of ordinary differential equations. Usually, several methods for solving separable, linear, Bernoulli, Riccati ordinary differential equations are studied. In this paper, it is shown that all the above equations are special cases of a certain family of ordinary differential equations and, as consequence, can be solve by a uniform algorithm. On the base of this algorithm, a problem of integrability of some family Riccati equations are investigated.
Keywords: Ordinary differential equations of the first order, Linear equations, Bernoulli equations, Riccati equations, Separable ordinary differential equations, New method of solving

Introduction

Some mathematical problems had an amazing destiny — for several centuries they have been objects that have attracted the attention of lovers of mathematics. Of course, Fermat's Great Theorem is worth mentioning first and foremost. In the field of ordinary differential equations, a similar role belongs to the Riccati equations.

With good reason, it can be argued that in 2021 the 350th anniversary of the theory of differential equations will be celebrated. The fact is that in chapter 2 of his work in 1671, Methodus fluxionum et Serierum Infinitarum, Isaac Newton listed three types of differential equations:

$$\frac{dy}{dx} = f(x); \qquad \frac{dy}{dx} = f(x, y); \qquad x_1 \frac{\partial y}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial y}{\partial x_2} = y$$

and considered solutions to these equations (Differential equation, 2021). Literally, several decades after that, Jacopo Francesco Riccati and the Bernoulli family (Daniel, Johann, Nikolai Sr. and Nicholas Jr.) began to study equations that are now called Riccati equations (Equations_Riccati, 2021).

Despite the fact that even Joseph Liouville in 1841 proved that the general solution of such equations is usually impossible to express in quadrature of elementary functions, a huge number of scientific works are devoted to the study of Riccati equations to this day. So, the popularity of studies related to the Riccati equations is indicated by the following fact: on the query "Riccati Equations", 56,548 results were found on the digital resource Rucont (Riccati Equations, 2021).

There are two main reasons for this popularity. First, the Riccati equations are used in the mathematical description of a huge number of problems in algebraic geometry, the theory of completely integrable Hamiltonian systems, the calculus of variations, the theory of conformal mappings, quantum field theory, geodesics,…. (Equations_Riccati, 2021). Secondly, just as in the case of Fermat's Last Theorem, a rather simple formulation of the problem takes place: it is required to obtain solutions of the ordinary differential equation

$$y' = a(x) + b(x)y + c(x)y^2 \ . \qquad (1)$$

1. One can agree with the opinion that the great Isaac Newton, describing differential equations, might not include equations of the form $\frac{dy}{dx} = f(x)$, since this is just a variant of the formulation of integration exercises. But, very often the process of solving an ordinary differential equation is reduced to one or, in the case of higher-order equations or systems, to several integration operations. Such methods, we call them direct integration methods, make it possible to successfully solve high-order linear equations using the Chain method (Kydyraliev and Urdaletova, 2020); systems of linear equations — using integrable combinations (Kydyraliev and Urdaletova, 2019).

Consider ordinary differential equations of the first order, which can be solved using "direct" integration.

Theorem 1

The equation

$$y' + a(x)g(y)\int \frac{1}{g(y)}dy = b(x)g(y) \qquad (2)$$

by changing the variable $z(x) = \int \frac{1}{g(y)}dy$ is reduced to the linear ordinary differential equation

$$z' + a(x)z = b(x) \ . \qquad (3)$$

Proof

We rewrite (2) in the form $\frac{1}{g(y)} \cdot y' + a(x)\int \frac{1}{g(y)}dy = b(x)$, use the change of variable $z(x) = \int \frac{1}{g(y)}dy$ and since $z' = \frac{1}{g(y)} \cdot y'$, equation (2) takes the form $z' + a(x)z = b(x)$.

Let us draw several conclusions that can be directly obtained from the form of equation (2).

Equation (2) with a(x) identically equal to zero is an equation with separable coefficients.

Equation (2) with g(y) = 1 is an linear equation.

Equation (2) at $g(y) = y^n$, $n \neq 1$ is the Bernoulli equation:

$$y' + a(x)y = b(x)y^n \ . \qquad (4)$$

To prove the last statement, it suffices to know that $\int \frac{1}{y^n}dy = \frac{y^{1-n}}{1-n} + C$. Therefore, the equation $y' + a(x)y^n \int \frac{1}{y^n}dy = b(x)y^n$ will be rewritten as

$$y' + y^n\left(\frac{y^{1-n}}{1-n} + C\right)a(x) = b(x)y^n <=> y' + \frac{y}{1-n}a(x) = [-Ca(x) + b(x)]y^n .$$

It is clear that the last equation is the Bernoulli equation.

2. It is proved that in the case $g(y) = y^n,\ n \neq 1$, equation (2) is the Bernoulli equation.

In practice, nothing will change if, in the study of equations (2), instead of $g(y) = y^n,\ n \neq 1$ considering the case $g(y) = (k + my)^n,\ n \neq 1$. To prove, it is enough to use the equality $\int \frac{1}{(k+my)^n}dy = \frac{1}{m}\frac{(k+my)^{1-n}}{1-n} + C$. Then, the equation

$y' + a(x)(k + my)^n \int \frac{1}{(k+my)^n}dy = b(x)(k + my)^n$ will be rewritten as

$$y' + (k + my)^n\left(\frac{1}{m}\frac{(k+my)^{1-n}}{1-n} + C\right)a(x) = b(x)(k + my)^n <=>$$

$$<=> y' + \frac{(k+my)}{m(1-n)}a(x) = [-Ca(x) + b(x)](k + my)^n .$$

The resulting equation can be written as $y' + A(x)(k + my) = B(x)(k + my)^n$.

In our opinion, it would be logical to call it the generalized Bernoulli equation.

From the above it follows that if we divide this equation by $(k + my)^n$ and make the change of the desired function $Y(x) = 1 / (k + my)^{n-1}$, then we get a linear differential equation of the first order

3. From a historical point of view, the most interesting are the generalized Bernoulli equations for n = 2. They are a special case of equations that have the form

$$y' = a(x) + b(x)y + c(x)y^2 \qquad (1)$$

and are known in mathematics as the Riccati equations. It is known about them that in general they are not integrable by quadrature. Therefore, it is interesting to obtain conditions under which equations of the form (1) are generalized Bernoulli equations:

$$y' + A(x)(k + my) = B(x)(k + my)^2 , \qquad (5)$$

and as a consequence, they are integrable by quadrature.

Theorem 2 (**Condition of integrability in quadratures of some Riccati equations)**

Equation (1) is a generalized Bernoulli equation if the equation $b(x) = \frac{1}{t}a(x) + tc(x)$ has a constant root t.

Proof

Equation (5) can be rewritten as

$y' = (k + my)[-A(x) + B(x)(k + my)] <=> y' = (k + my)[-A(x) + B(x)k + B(x)my] <=>$
$y' = k[-A(x) + B(x)k] + my[-A(x) + B(x)k] + kB(x)my + myB(x)my <=>$

$$y' = k[-A(x) + B(x)k] + my\{-A(x) + B(x)k + kB(x)\} + B(x)m^2 y^2 . \quad (6)$$

Comparing the coefficients at the powers of the unknown function y in equations (1) and (6), we obtain:

$a(x) = k[-A(x) + B(x)k]; \;\; b(x) = m\{-A(x) + B(x)k + kB(x)\}; \;\; c(x) = B(x)m^2 .$

Then, from the first and third equalities we get:

$a(x) / k = [-A(x) + B(x)k]; \quad c(x) / m^2 = B(x)$, and as a consequence,

from the second equality we obtain the statement of the theorem:

$$b(x) = m\{a(x) / k + kc(x) / m^2 \} = \frac{m}{k}a(x) + \frac{k}{m}c(x) .$$

Here are some examples to illustrate the theorem 2.

Example 1

The conditions of Theorem 2 will be satisfied for the Riccati equation

if a = 1, b = 2, c = 1.

It is easy to see that in this case an equation with separable variables $y' = 1 + 2y + y^2$ takes place.

Example 2

Consider the equation

$$sinx \cdot cosx \cdot y' = cos^2 x + y + sin^2 x \cdot y^2 . \quad (7)$$

The conditions of the theorem 2 are fulfilled for t = 1, because by virtue of the basic trigonometric identity, the coefficients of the equation satisfy the condition $b(x) = a(x) + c(x)$.

Let's solve this equation. The fulfillment of the conditions of the theorem means that there is a factor (1 + y) on the right-hand side of equation (7). Therefore, dividing the

right-hand side of (7) by (1 + y) we obtain $cos^2 x + sin^2 x \cdot y$. Dividing, in turn, this function by (1 + y) we get $sin^2 x + \frac{cos^2 x - sin^2 x}{1+y}$. Thus, dividing equation (7) by $(1 + y)^2$, we obtain the equation $\frac{sinx \cdot cosx \cdot y'}{(1+y)^2} = sin^2 x + \frac{cos^2 x - sin^2 x}{1+y}$.

Since, $\frac{y'}{(1+y)^2} = -\left(\frac{1}{1+y}\right)'$, introducing a new unknown function $z = \frac{1}{1+y}$, we obtain the linear equation $-sinx \cdot cosx \cdot z' = sin^2 x + (cos^2 x - sin^2 x)z$. The form of this equation suggests the use of double angle trigonometric formulas. Therefore, multiplying it by (-2), we can write the equation (+) in the form $(sin2x \cdot z)' = cos2x - 1$.

Having integrated, we get $sin2x \cdot z = 0,5sin2x - x + C$. Therefore, since $z = \frac{1}{1+y}$, equality $\frac{1}{1+y} = \frac{1}{2} - \frac{x}{sin2x} + \frac{C}{sin2x}$ takes place. Expressing y from this, we obtain a solution to the initial equation $y = \frac{sinx \cdot cosx + x - C}{sinx \cdot cosx - x + C}$.

Example 3

Riccati equation

$$y' = x - \left(2x + \frac{2}{x}\right)y + \frac{4}{x}y^2 \qquad (8)$$

is integrable by quadrature, because its coefficients satisfy the integrability condition by quadrature — the condition $b(x) = \frac{1}{t}a(x) + tc(x)$. In order to be convinced of this, it is enough to solve the quadratic equation $-\left(2x + \frac{2}{x}\right) = \frac{1}{t}x + t\frac{4}{x^2}$. Since one of its roots: $t_1 = -\frac{1}{2}$; $t_2 = -\frac{x^2}{2}$, is a constant number -0.5, equation (8), according to the above, can be reduced to linear, dividing by $(y - 0.5)^2$: $\frac{y'}{(y-0,5)^2} = \frac{2/x - 2x}{y-0,5} + \frac{4}{x}$ and, then, making the replacement of the unknown function $z = \frac{1}{y-0,5}$. As a result, we get a linear equation $z' + (\frac{2}{x} - 2x)z = \frac{-4}{x}$. His solution: $z = \frac{2}{x^2} + \frac{C}{x^2}e^{x^2}$.

Hence, the solution to the original equation $y = \frac{x^2}{2 + Ce^{x^2}} + 0,5$.

It is easy to see that Theorem 2 can be formulated in more familiar terms:

Theorem 3 (Condition of integrability in quadrature of some Riccati equations)

Riccati equation

$$y' = a(x) + b(x)y + c(x)y^2 \tag{9}$$

integrable by quadrature if the quadratic equation

$$c(x)y^2 + b(x)y + a(x) = 0 \tag{10}$$

has a constant root y_0.

Let us call such equations the Riccati equations with a constant partial solution. In this case, the statement of Theorem 3 is a special case of the well-known statement (Egorov, 2001):

Theorem 4

As a result of the replacement $y = z + y_0$ in equation (1), where y_0 is a partial solution of the Riccati equation, the Bernoulli equation is obtained.

Of course, this fact to some extent devalues Theorem 3. But it should be noted that Theorem 3 allows us to consider the Riccati equations with a constant partial solution as special cases of generalized Bernoulli equations and, accordingly, indicate the way to solve such equations. Also, it will be useful to note that the Riccati equations with a constant partial solution are considered three times, as separate cases of differential equations, in the well-known list of types of Riccati equations integrable by quadrature (Equations of Riccati. 2021).

Conclusion

The results of the work show that almost all ordinary differential equations of the first order studied in the introductory courses can be considered as special cases of equations of the form (2). A distinctive feature of such equations is that they are equations that admit direct integration. Generalized Bernoulli equations are considered along with well-known types of equations. It is proved that the Riccati equations with a constant particular solution form a subset of the set of generalized Bernoulli equations and, accordingly, can be integrated according to the algorithm for solving such equations described in the work.

References

- Differential equation (2021) (https://ru.qaz.wiki/wiki/ Differential_equation) Accessed: 5 Apr. 2021.
- Egorov, A. I. (2001). Equations of Riccati. Moscow: Fizmatlit, p. 320.
- Equations of Riccati. (2021). (http://eqworld.ipmnet.ru/en/solutions/ode/ode-toc1.htm) Accessed 12 May. 2021.

- Equations_Riccati. (https://ru.wikipedia.org/wiki/ Riccati_Equations) Accessed 2 May. 2021.
- Kydyraliev, S.K. and Urdaletova, A.B. (2020). Formula for solving linear ordinary differential equations. Bulletin of KRSU. Bishkek: volume 20, No. 8, pp.11-15
- Kydyraliev, S.K. and Urdaletova, A.B. (2019). Direct Integration of Systems of Linear Differential and Difference Equations. University of Niˇs, Serbia, Filomat 33: 5 pp.1453-1461.
- Riccati Equations. (https://rucont.ru/searchresults?q=> rikkati equations) Accessed 7 May. 2021.

Испытание эффективности твердотельного альфа-трекового детектора LR-115 type 2 для применения в радоновых исследованиях

Д.С. Еримбетова[1], В.Ф. Степаненко[2], К.Ш. Жумадилов[1]
[1]Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
[2]Медицинский радиологический научный центр им. А.Ф. Цыба – филиал ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр радиологии» Минздрава России, Обнинск, Россия
erimbetova.dana@gmail.com

Аннотация: В данной работе описаны проведенные нами предварительные лабораторные испытания твердотельного альфа-трекового детектора LR-115 type 2 производства Dosirad (Франция) перед началом исследования по определению концентрации радона в воздухе населенных пунктов Акмолинской области и г. Нур-Султан. Основной и конечной целью данных исследовательских работ является создание карты радоноопасности территории Акмолинской области. Для этого несколько образцов испытываемого трекового детектора были облучены с разной длительностью времени, химический обработаны и исследованы на растровом электронном микроскопе. Определена плотность треков на каждом из образцов. Анализ полученных результатов показал наличие положительной корреляционной связи (R=0,999634) между длительностью экспозиции образцов и плотностью их альфа-частиц, что показывает эффективность применения данного материала в качестве детектора радиоактивного газа радона.
Ключевые слова: концентрация радона, твердотельный альфа-трековый детектор (ТТАТД), альфа-излучение, радионуклидный источник.

Введение

Радон является одним из опасных радиоактивных элементов в окружающей среде. Существует множество методов исследования концентрации радона в воздухе [Еримбетова Д., 2019]. Использование твердотельного альфа-трекового детектора (ТТАТД) широко применяемый метод в радоновых исследованиях. Главным преимуществом этого метода является возможность одновременной экспозиции нескольких образцов детекторов и их централизованной химической обработки, а также возможность учета суточных и сезонных изменений концентраций, что невозможно при «мгновенных» измерениях. Все это позволяет избежать масштабных финансовых и временных затрат.

При переходе через среду заряженные частицы могут привести к ионизации его материала. В результате этого структура твердого тела на уровне молекулы разрушается вдоль траектории частиц. Принцип работы ТТАТД основан на этом явлении [Nikezic D., 2004]. Эффект трека существует во многих материалах. Особенно он проявляется в длинных молекулярных материалах, таких как нитроцеллюлоза или различные поликарбонаты. И такие материалы являются наиболее подходящими для изготовления детектора [Fleischer R.L., 1975]. ТТАТД широко используется во многих областях: ядерной физики, ядерной химии, а также в биомедицинских и экологических исследованиях воздействия на здоровье человека. Подробный обзор их классификации и области применения, а также испытания некоторых видов пленок на пригодность в радоновых

исследованиях были описаны в предыдущих работах [Еримбетова Д. и др., 2019; Yerimbetova D. et.al., 2020].

В настоящее время мы проводим исследования по определению концентрации радона в воздухе с использованием ТТАТД в населенных пунктах Акмолинской области и г.Нур-Султан. В этой масштабной исследовательской работе, основной и конечной целью которой является создание карты радоноопасности территории Акмолинской области, а затем, по возможности, территории Республики Казахстан, был использован трековый детектор LR-115 type 2 производства Dosirad (Франция). Детекторы LR-115 type 2 широко используются в следующих целях:

1. регистрация α-частиц и их дозиметрия;
2. регистрация тепловых и эпитермальных нейтронов и их дозиметрия;
3. регистрация быстрых нейтронов и их дозиметрия;
4. автоматизированная радиография альфа-радиоактивных объектов.

На детекторы LR-115 не влияют электромагнитные спектры, такие как электроны или гамма-излучение, рентгеновское излучение, инфракрасное излучение. Однако при работе с детектором этого трека необходимо соблюдать все меры предосторожности: механическое трение, давление и т. д. Следует избегать воздействия, которые могут привести к повреждению чувствительной поверхности.

LR-115 type 2 широко используется во многих исследованиях радона различных авторов [Yousef H.A. et.al., 2016; Sharma N. et.al., 2016; Shoeib M.Y. et.al., 2014]. Прежде чем приступить к исследованию концентрации радона, нами были проведены лабораторные испытания с целью проверки эффективности данного детектора.

Материалы и методы

Трековый детектор LR-115 type 2 состоит из двух слоев: красный чувствительный слой нитроцеллюлозы толщиной 12 мкм (химическая формула $C_6H_8O_9N_2$) нанесенный на бесцветный полиэстерный слой толщиной 100 мкм. Только одна сторона этой пленки является чувствительной и детектирует альфа-частицы.

В эксперименте использовался источник альфа-частиц Америций-241 ($T_{1/2}$ =432,17 год) (заводской №0241-06/17) с активностью 340 Бк, производства НТО «РАДЭК». Для эксперимента были подготовлены образцы пленки размером 1 х 1 $см^2$, которые экспонировались чувствительной стороной к радионуклидному источнику, как показано на рисунке 1.

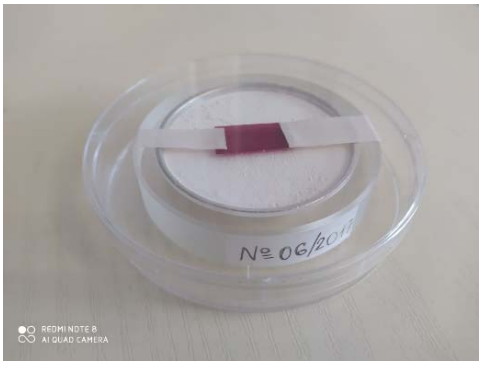


Рисунок 1. Экспозиция образца пленки LR-115 type 2 на радионуклидный источник Америций-241.

После снятия с экспозиции образцы трекового детектора подвергались химическому травлению при температуре 60°C в 2,5 М растворе NaOH в течение 75 минут с помощью водяной бани. Стабильность температуры раствора при травлении поддерживалась с помощью термостата (допускаемое отклонение <0,5°C).

Для нейтрализации детекторов, извлеченных из травильного раствора, их помещали в раствор 1% уксусной кислоты. Затем тщательно смывали дистиллированной водой и очищались от растворов с помощью специальной бумаги. Это обязательные меры, которые были предприняты для того, чтобы увидеть в дальнейшем четкие изображения образцов детектора на микроскопе и правильно рассчитать треки альфа-частиц.

Результаты и обсуждение

Образцы химически протравленных детекторов были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-7500F (рис.2). Микроскоп подключен к компьютеру для просмотра и хранения полученных изображений.



Рисунок 2. Растровый электронный микроскоп JEOL-7500F

Было определено количество альфа-треков в определенной площади для каждого образца детектора и вычисляется плотность треков в детекторах по формуле:

$$\rho = \frac{\text{количество треков на исследуемой площади } n}{\text{исследуемая площадь } S}$$

Продолжительность экспозиции образцов трекового детектора LR-115 type 2 и плотность альфа-треков в определенных образцах указаны в таблице 1 ниже.

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты

Образец №	Длительность экспозиции	Альфа-источник	Условия химического травления	Плотность треков, трек/см^2
1	необлученный			0
2	7 суток (168 ч.)	Am-241 340 Бк	NaOH 2,5 M, T=60°C t=75 мин	75772 ± 2482
3	21 сутки (504 ч.)			211951 ± 4151

Анализ полученных результатов показал наличие положительной корреляционной связи (R=0,999634) между длительностью экспозиции образцов и плотностью их альфа-частиц.

Список литературы

- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. (1975). Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications. - Berkeley, CA: University of California Press, 605 p.
- Nikezic D. Yu K.N. (2004). Formation and growth of tracks in nuclear track materials. Materials Science and Engineering: R: Reports., 46 (3-5), P. 51-123.
- Sharma N., Singh J., Esakki S.C., Tripathi R.M. (2016). A study of the natural radioactivity and radon exhalation rate in some cements used in India and its radiological significance. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 9(1), P. 47-56.
- Shoeib M.Y., Thabayneh K.M. (2014). Assessment of natural radiation exposure and radon exhalation rate in various samples of Egyptian building materials. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7(2), P. 174-181.
- Yerimbetova D., Stepanenko V., Kozlovskiy A., Zhumadilov K. (2020). Suitability testing of polyethylene terephthalate film as a solid-state nuclear track detector for using in radon studies. Eurasian Journal of Physics and Functional Materials, 4(2), C.154-159.

- Yousef H.A., Saleh G.M., El-Farrash A.H., Hamza A. (2016). Radon exhalation rate for phosphate rocks samples using alpha track detectors. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 9(1), P. 41-46.
- Еримбетова Д.С., Степаненко В.Ф., Видергольд А.В., Жумадилов К.Ш. (2019). Современное состояние исследований концентрации радона. Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. Серия Физика. Астрономия, 3 (128), С.153-159.
- Еримбетова Д.С. (2019). Применение твердотельных альфа-трековых детекторов в исследованиях концентрации радона. XIV Международная научная конференция «Ǵylym jane Bilim – 2019»: Сборник материалов. Нур-Султан. С.464-467.

Willmore Function of Manheim Partner Curves in Euclidean 3-Space E^3

Filiz Ertem Kaya[1]
[1]Nigde Omer Halisdemir University, Faculty of science-Art, Department of Mathematics, Nigde/TURKIYE
fertem@ohu.edu.tr

Absract: In this paper Willmore function of a Manheim curve is computed and giving some theorems in Euclidean 3-space. It can be seen that the Wilmore function is taken by the Willmore energy and contain naturally in some physical context.
Mathematics Subject Classification (2000): 53A04, 53B30.
Keywords: Willmore energy, Curvatures, Mean curvature, Manheim curve

1. Introduction

Manheim curves and their Manheim partner curves are well known curves that has presented firstly by Manheim in 1978 and Liu and Wang proved the sufficient condition for Manheim partner curves using Frenet frame in Euclidean 3-space. The intrinsic formulae of a Manheim curve are given by Çay and Yaylı. Especially the intrinsic formulae of Manheim curve is created the main part of this paper. In paper when we use these formulae, then we say these intrinsic formulae. Now let study the Willmore energy formulaes.

The Willmore function is about the Willmore energy and firstly found by Willmore in 1959. Let H is being the mean curvature of a curve. So the Willmore energy $W(M)$ of a curve M is given by

$$W(M)=\int_M H^2 dA \tag{1}$$

[Gray 2005, Willmore 1959, Willmore 1965]. In here we say that Willmore function of a curve is about the curve's mean curvature and also its curvatures.

In this paper Willmore function of a intrinsic Manheim curve is computed in Euclidean 3- space. It can be seen that the Wilmore function is related with the Willmore energy and contain naturally in some physical context.

2. Preliminaries

Let p be a point on the surface S and κ, τ be the first and second curvatures of the curve Γ. The mean curvature at $p \in S$ with angle φ

$$H=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\kappa(\varphi)d\varphi \tag{2}$$

(wikipedia)

By applying Euler's Theorem to the last equation

$$H=\frac{1}{2}(\kappa+\tau) \tag{3}$$

(Spivak 1999).

Let take a Mannheim curve Γ that is called a Mannheim curve that if and only if its curvature κ and torsion τ satisfy the formula $\kappa = \lambda(\kappa^2 + \tau^2)$, where λ is a nonzero constant. Also the curve of Γ_* is called a Mannheim partner curve that if and only if its curvature κ_* and torsion τ_* of Γ_* satisfy

$$\tau_* = \frac{\kappa_*}{\lambda}(1 + \lambda^2 \tau_*^2) \tag{4}$$

The pair $\{\Gamma, \Gamma_*\}$ is called Mannheim pair.

[Liu and Wang 2008].

The intrinsic formulae of a Manheim curve in E^3 obtained by Çay and Yaylı can be given as follows:

$$\kappa = \lambda(\sin\theta + 1) \tag{5}$$

$$\tau = \lambda \cos\theta \tag{6}$$

where θ is a parameter and $\lambda = \frac{(\kappa^2 + \tau^2)}{2\kappa}$ is a constant. These can be parametrized as

$$\kappa = \frac{\lambda(1+t)^2}{1+t^2}, \tag{7}$$

$$\tau = \frac{\lambda(1-t^2)}{1+t^2}, \tag{8}$$

$$t = \tan\frac{\theta}{2} \tag{9}$$

[Çay and Yaylı, 2020].

3. Willmore Function on Curvatures of Manheim partner curves in Euclidean 3-space

In 1965 Willmore [Willmore 1959, Willmore 1965] proposed the study of the functional as follows:
By using (1) we compute the Willmore of the Manheim curve and Manheim partner curves in Euclidean 3-space, so we obtain theorem as below:

Theorem 4.1. If Γ be a Mannheim curve, then the Willmore energy is computed as follows:

$$W(\Gamma) = \frac{1}{2}\int_{\Gamma}\left[\lambda^2(1+\sin\theta)\right]dA \tag{10}$$

Proof. Let the mean H curvature of a Mannheim curve Γ. $W(\Gamma)$ Willmore energy of a Mannheim curve Γ, so we take

$$W(\Gamma) = \int_{\Gamma} H^2 dA$$

$$= \int_{\Gamma}\left[\frac{1}{2}(\kappa+\tau)\right]^2 dA$$

$$= \int_{\Gamma} \left[\frac{1}{2} (\lambda(\sin\theta + 1) + \lambda\cos\theta) \right]^2 dA$$

$$= \frac{1}{4} \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (\sin^2\theta + 2\sin\theta + 1) + \lambda^2 \cos^2\theta) \right] dA$$

$$= \frac{1}{4} \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (\sin^2\theta + \cos^2\theta + 2\sin\theta + 1) \right] dA$$

$$= \frac{1}{4} \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (1 + 2\sin\theta + 1) \right] dA$$

$$= \frac{1}{4} \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (2 + 2\sin\theta) \right] dA$$

$$= \frac{1}{4} 2 \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (1 + \sin\theta) \right] dA$$

$$W(\Gamma) = \frac{1}{2} \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (1 + \sin\theta) \right] dA$$

This is the proof of the theorem.

Corollary 4.1. If we study the Willmore energy of the Mannheim curve, we can say that there is two situation of this formula. These are:

i) If λ and θ are not constant, then the formula remains as it is,

$$W(\Gamma) = \frac{1}{2} \int_{\Gamma} \left[\lambda^2 (1 + \sin\theta) \right] dA$$

ii) If λ and θ are constant, then we take the formula as follows:

$$W(\Gamma) = \frac{1}{2} \lambda^2 (1 + \sin\theta) A \Big|_{\Gamma} \tag{11}$$

Theorem 4.2. If we take the parametrized intrinsic formulas of Mannheim curve, then we have

$$W(\Gamma) = \frac{1}{4} \int_{\Gamma} \frac{2 + 6t + 7t^2 + 2t^3}{(1 + t^2)^2} dA \tag{12}$$

Proof. From (7), (8) and (9) [Çay and Yaylı, 2020], so we have

$$W(\Gamma) = \int_{\Gamma} H^2 dA$$

$$= \int_{\Gamma} \left[\frac{1}{2}(\kappa + \tau) \right]^2 dA$$

$$= \int_{\Gamma} \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda(1+t)^2}{1+t^2} + \frac{\lambda(1-t^2)}{1+t^2}\right) \right]^2 dA$$

$$= \int_{\Gamma} \left[\frac{1}{4}\left(\frac{\lambda^2(1+t)^4}{(1+t^2)^2} + 2\frac{\lambda(1+t)^2}{1+t^2}\frac{\lambda(1-t^2)}{1+t^2} + \frac{\lambda^2(1-t^2)^2}{(1+t^2)^2}\right) \right]^2 dA$$

$$W(\Gamma) = \frac{1}{4}\int_{\Gamma} \left[\left(\frac{\lambda^2(1+t)^4}{(1+t^2)^2} + 2\frac{\lambda^2(1+t)^2(1-t^2)}{(1+t^2)^2} + \frac{\lambda^2(1-t^2)^2}{(1+t^2)^2}\right) \right]^2 dA$$

$$W(\Gamma) = \frac{1}{4}\int_{\Gamma} \frac{2 + 6t + 7t^2 + 2t^3}{(1+t^2)^2} dA$$

Corollary 4.2. If we study the Willmore energy of the Mannheim curve, we can say that there is two situation of this formula. These are:

i) If λ and θ are not constant, then the formula remains as it is

$$W(\Gamma) = \frac{1}{4}\int_{\Gamma} \frac{2 + 6t + 7t^2 + 2t^3}{(1+t^2)^2} dA$$

ii) If λ and θ are constant, then we take the formula as follows:

$$W(\Gamma) = \frac{2 + 6t + 7t^2 + 2t^3}{4(1+t^2)^2} A\Big|_{\Gamma} \tag{13}$$

Special cases:

From (9), we know $t = \tan\frac{\theta}{2}$. Therefore $t = \tan\frac{\theta}{2}$, we tell some special situations about the angle θ .

i) For example if the angle $\theta = \frac{\pi}{2} + 2k\pi$, we have the Willmore function of Mannheim curve is

$$W(\Gamma) = \frac{17}{16} A\Big|_{\Gamma},$$

ii) If the angle $\theta = -\frac{\pi}{2} + 2k\pi$, we have the Willmore function of Mannheim curve is as follows:

$$W(\Gamma) = \frac{1}{16} A\Big|_{\Gamma}$$

Remark: If the angle $\theta = \pm\pi$ or $\theta = 0$, we can't calculate the Willmore energy of the Mannheim curve.

Conclusion.

In this work Willmore function of the Mannheim curve in E^3 is computed.

Acknowledgement

The author would like to express their sincere gratitude to the editor and referees for valuable suggestions to improve the paper.

References

- Çay, A., Yaylı, Y., 2020, On Slant helices and Manheim Curves in E^3, Mathematical Sciences and Applications E-Notes, 8(2), 42-47
- Liu, H., Wang F., 2008, Mannheim partner curves in 3-space, Journal of Geometry, 88, 120 – 126.
- Spivak, M., 1999, A comprehensive introduction to differential geometry, Volumes 3-4(3rd ed.) Publish or Perish Press, ISBN 978-0-9140098-72-0.
- Willmore, T. J., 1959. Introduction to Differential Geometry, Clarendon, Oxford, 128.
- Willmore, T. J., 1965. Note on embedded surfaces, An. Sti. Univ. Al. Cusa Iasi, N. Ser., Sect. la Mat. 11B, 493-496.

Focusing Capability of Cantor Fractal Based Optical Metamaterial

Ekin Aslan[1,3]*, Erdem Aslan[2,3]
[1]Department of Electrical and Electronics Engineering, Kayseri University, 38280 Kayseri, Turkey
[2]Department of Electrical and Electronics Engineering, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey
[3]Department of Electrical and Electronics Engineering, Hatay Mustafa Kemal University, 31060 Hatay, Turkey
ekinaslan@kayseri.edu.tr, eekin.aslan@gmail.com

Abstract: Optical designs with fractal geometry can be a new field for focusing performance analyses. In particular, fractal zone plates, which are known as diffracted lenses, are recent studies that have focusing capability. Even though these structures exhibit a focus array, their dimensions are on millimeter scales. Adapting fractal zone plates to nanoscale and focusing performance studies to track technology shrinking in size can also be a new class of study. In this context, Cantor set based nanoring arrangements are investigated for optical focusing.
Keywords: Cantor set, Metamaterial, Optical focusi

1. Introduction

Fractal-based resonators is a new workspace for lensing platforms. One of the current ones is the diffractive fractal zone plates possessing mm-scale dimensions (Xia et al., 2019; Zang et al., 2019). These lenses can yield focusing characteristics with fractal form. Besides, fractal nano-optics will expand the study area in literature with context of focusing light (Gao et al., 2018). In this manner, fractal nano-plasmonics can also be a new class for a novel metalens design.

In this study, a novel concept of alternative plasmonic resonator with triadic Cantor set (Werner and Mittra, 1999; Gouyet, 1996) based fractal geometry is numerically analyzed for visible regime. Cantor-ring-nanoantennas in the first three generation are used as 2D finite-sized fractal resonators. Antenna material is chosen as zirconium nitride (ZrN) which is an alternative plasmonic material (Naik et al., 2013). These sub-wavelength plasmonic structures are intended to focusing performance under red, green, and blue light.

2. Materials and Methods

The finite sized resonators given in Figure 1 are investigated under backward illumination with x-polarized visible light. Finite-difference time-domain (FDTD) method is utilized for 3D electromagnetic simulations carried out via Lumerical FDTD Solutions software.

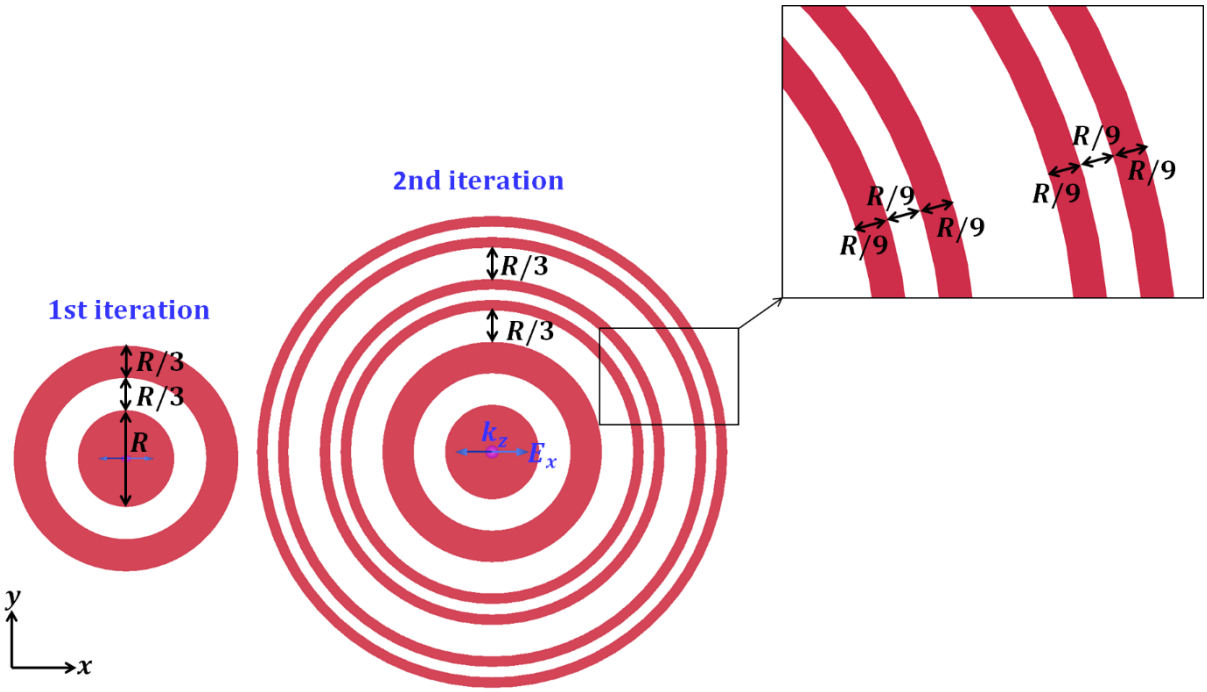


Figure 1. The schematic illustration and geometrical parameters of the design

2D ZrN nanoantennas in Figure 1 are the first two iterations of proposed fractal geometry called Cantor ring (Werner and Mittra, 1999) for lensing operation. Perfectly match layers are chosen for all boundaries, and mesh step is set to 10 nm due to the available hardware facilities.

The main geometrical parameter of these iterations is the central diameter R and other ring widths are composed according to R as R/3 and R/9 (see in Figure 1). ZrN nanoantenna thickness is taken as $t_{ZrN} = 30$ nm. The implementation of the fractal geometry to the design is given in Figure 2.

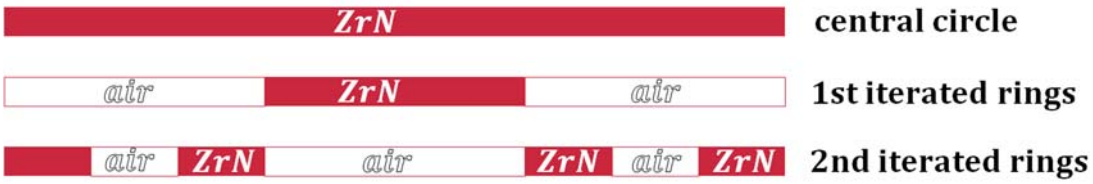


Figure 2. The implementation of the fractal geometry to the design

Dielectric function of ZrN is taken from the literature as the ellipsometry data transferred to a Drude-Lorentz oscillator model (Naik et al., 2013).

3. Results and Discussion

Lensing capabilities of Cantor rings that are shown in Figure 1 are examined for two iterations. The center of the area with concentration of normalized E-field intensity to the source intensity $|E|^2/|E_{in}|^2$ is evaluated as focal point. Farthest focal point is named as the primary focal point z_f. Maximum z-value of ZrN-layer is equal to t_{ZrN} and the focal length is calculated as $f = z_f - t_{ZrN}$.

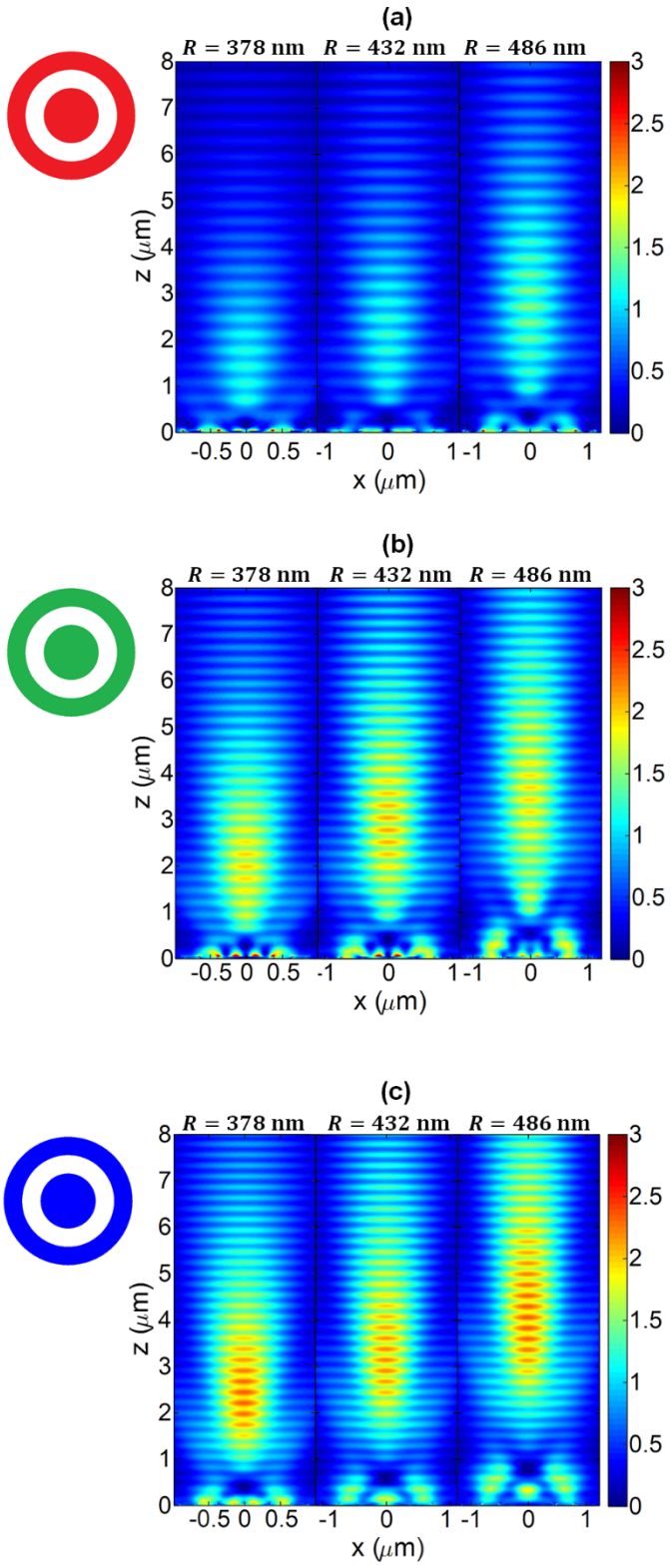


Figure 3. $|E|^2/|E_{in}|^2$ maps of 1st iterated nanoantenna on xz-plane at (a) red, (b) green, and (c) blue wavelengths. Each inner blocks represents R = 378 nm, R = 432 nm, and R = 486 nm, respectively.

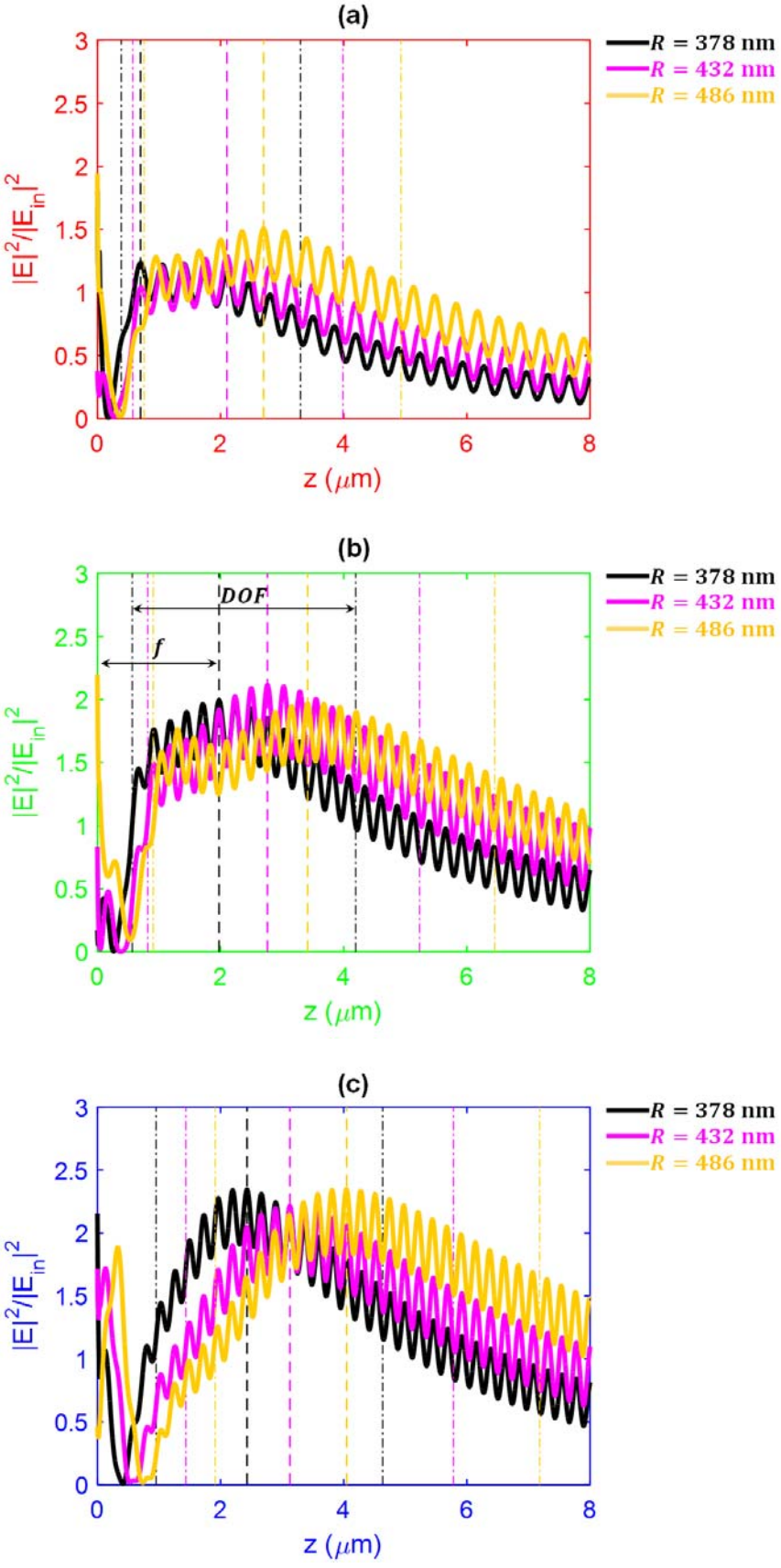


Figure 4. $|\mathrm{E}|^2/|\mathrm{E_{in}}|^2$ **of 1st iterated nanoantenna along z-direction** $(\mathrm{x}=0,\mathrm{y}=0)$ **at (a) red, (b) green, and (c) blue wavelengths.**

Table 1 Geometrical parameter-sweep-table for 1st iterated nanoantenna at red, green, and blue wavelengths for f and DOF.

Operating wavelength	R	f	DOF
R	378 nm	700 nm	4.16 λ_0
R	432 nm	2103 nm	4.88 λ_0
R	486 nm	2699 nm	5.96 λ_0
G	378 nm	1975 nm	6.85 λ_0
G	432 nm	2761 nm	8.33 λ_0
G	486 nm	3414 nm	10.47 λ_0
B	378 nm	2.429 μm	7.83 λ_0
B	432 nm	3.126 μm	9.24 λ_0
B	486 nm	4.042 μm	11.21 λ_0

Geometrical parameter analysis for each iteration has been established as three-wavelength-panel set for three different values. The first stage of iterative evaluation is the examination of the first iterated Cantor ring. Figure 3 presents $|\mathrm{E}|^2/|\mathrm{E_{in}}|^2$ maps on xz-plane at red, green, and blue wavelengths. Each inner block represents R = 378 nm, R = 432 nm, and R = 486 nm, respectively. As the working wavelength λ_0 shifts to blue, the intensity of the focus increases significantly, while the increase in R increases the focal length. This can be seen from Figure 4 more clearly. $|\mathrm{E}|^2/|\mathrm{E_{in}}|^2$ along z-direction $(\mathrm{x}=0,\mathrm{y}=0)$ at red, green, and blue wavelengths are given in this figure and each panel represents a different operating wavelength. Also, f and depth of focus (DOF) data via Figure 4 for the given geometrical parameter and λ_0 sweeps are listed in Table 1. DOF is the full-width half-maximum of the focal spot along focal direction z.

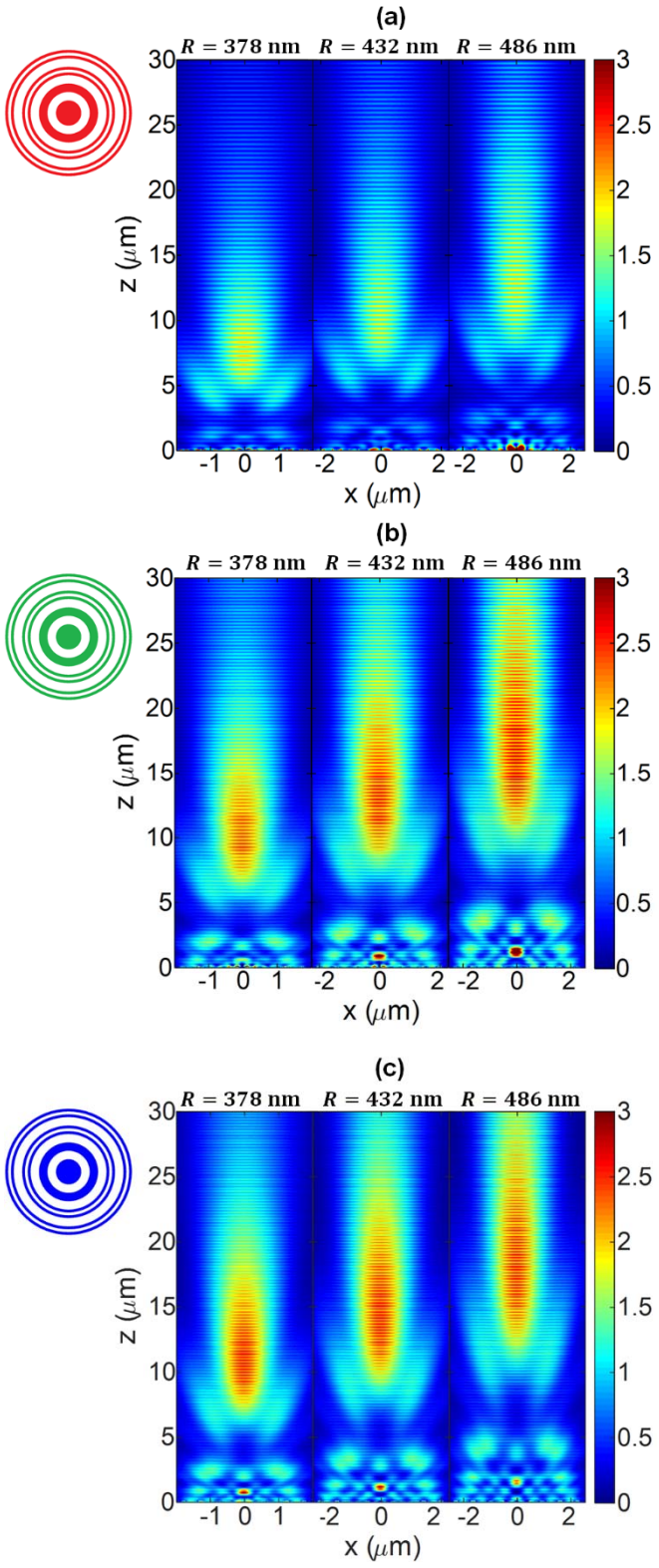


Figure 5. $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E_{in}}|^2$ maps 2nd iterated nanoantenna on xz-plane at (a) red, (b) green, and (c) blue wavelengths. Each inner blocks represents R = 378 nm, R = 432 nm, and R = 486 nm, respectively.

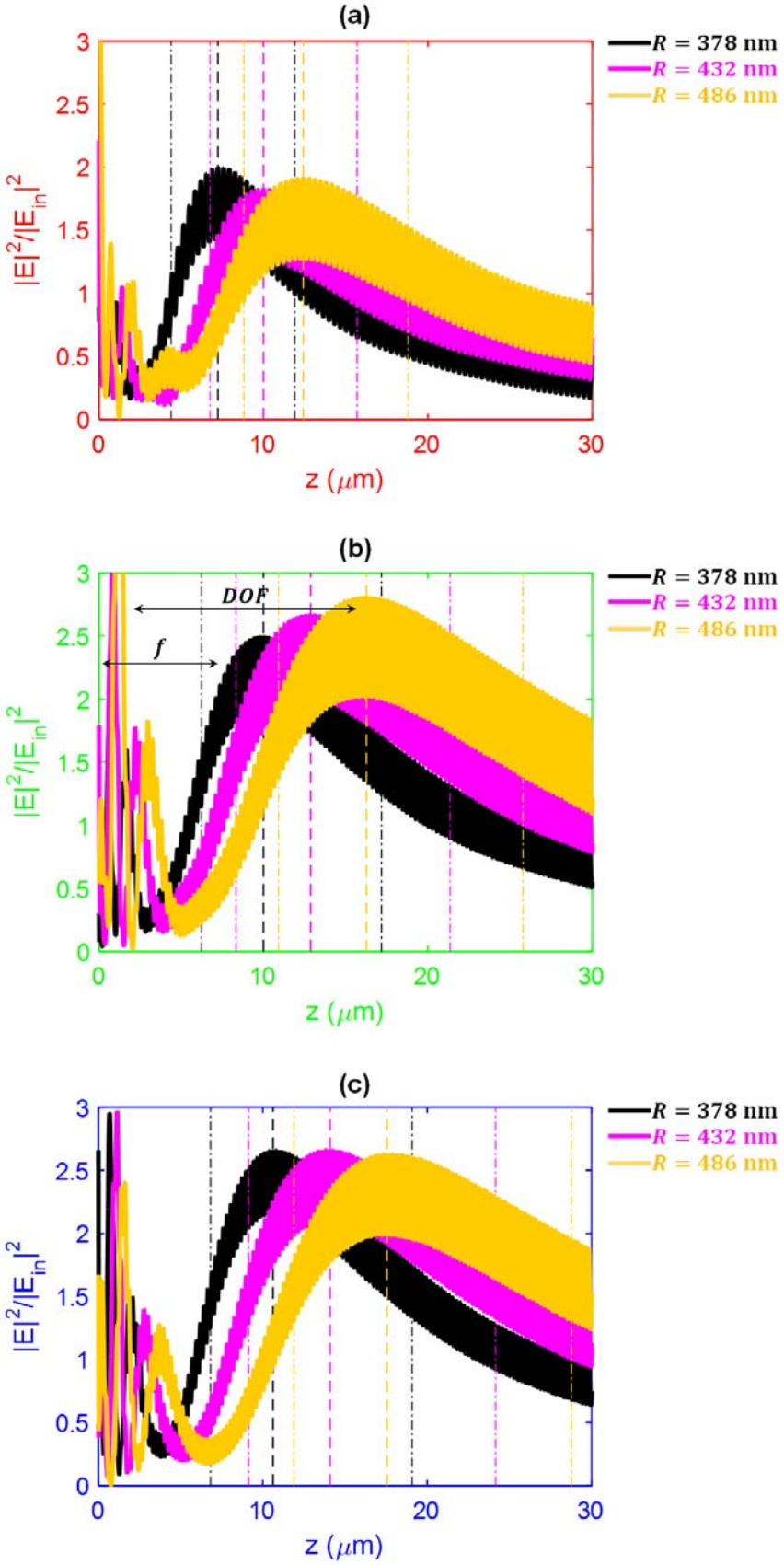


Figure 6. $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E_{in}}|^2$ **of 2nd iterated nanoantenna along z-direction** $(\mathbf{x}=\mathbf{0},\mathbf{y}=\mathbf{0})$ **at (a) red, (b) green, and (c) blue wavelengths.**

Table 2 Geometrical parameter-sweep-table for 2nd iterated nanoantenna at red, green, and blue wavelengths for f and DOF.

Operating wavelength	R	f	DOF
R	378 nm	7228 nm	10.74 λ_0
R	432 nm	9998 nm	12.78 λ_0
R	486 nm	12420 nm	14.28 λ_0
G	378 nm	9994 nm	20.66 λ_0
G	432 nm	12870 nm	24.58 λ_0
G	486 nm	16260 nm	28.05 λ_0
B	378 nm	10620 μm	26.09 λ_0
B	432 nm	14090 μm	31.98 λ_0
B	486 nm	17560 μm	35.94 λ_0

Theoretical focusing parameters f and DOF of the 2nd iterated nanoantenna are specified as in Table 2. The expansion in f and DOF with increasing the structure size can also observed from the Figures 5 and 6. Here, Figure 5 gives $|\mathrm{E}|^2/|\mathrm{E_{in}}|^2$ maps of the 2nd iterated nanoantenna on xz-plane at red, green, and blue wavelengths. Each inner block represents R = 378 nm, R = 432 nm, and R = 486 nm, respectively. As the working wavelength λ_0 shifts to blue, the intensity of the focus increases significantly, while the increase in R increases the focal length. $|\mathrm{E}|^2/|\mathrm{E_{in}}|^2$ along z-direction $(\mathrm{x}=0,\mathrm{y}=0)$ at red, green, and blue wavelengths are given in Figure 6 and each panel represents a different operating wavelength.

4. Conclusion

The proposed microlens study with ZrN nanoscatterers with Cantor ring fractal geometry is novel due to used material, geometry and spectral range. The results of different geometrical dimensions in the same iteration are evaluated under red, green, and blue light sources. For 1st and 2nd iterations, an increase in the focal lengths and light capturing tolerance of structures with same geometrical parameters are observed with lower wavelengths in visible range. Additionally, via an optimized detector distance, any nanoantenna within this design system can exhibit achromatic behavior for red, green, and blue lights.

Acknowledgement

Scientific Research Projects Coordination Center of Hatay Mustafa Kemal University supports this work with Project ID: 20.M.036.

References

- Gao, X.-Z., Pan, Y., Zhao, M.-D., Zhang, G.-L., Zhang, Y., Tu, C., Li, Y., Wang, H.-T. (2018). Focusing behavior of the fractal vector optical fields designed by fractal lattice growth model. Optics Express, 26, 1597–1614.
- Gouyet, J.-F. (1996). Physics and Fractal Structures. Paris, France, 234 pages.
- Werner, D. H. and Mittra, R. (1999) Frontiers in electromagnetics, Wiley-IEEE Press, New York, USA, 814 pages.
- Naik, G. V., Shalaev, V.M., Boltasseva, A. (2013) Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver, Advanced Materials, 25, 3264–3294.
- Xia, T., Cheng, S., Tao, S. (2019). A general n-fractal aperiodic zone plate, Journal of Modern Optics, 66, 1179–1189.
- Zang, H.-P., Zheng, C.-L., Ji, Z.-W., Fan, Q.-P., Wei, L., Li, Y.-J., Mu, K.-J., Chen, S., Wang, C.-K., Zhu, X.-L., Xie, C.-Q., Cao, L.-F., Liang, E.-J. (2019). Characterization of focusing performance of spiral zone plates with fractal structure, Chinese Physics B, 28, 64201.